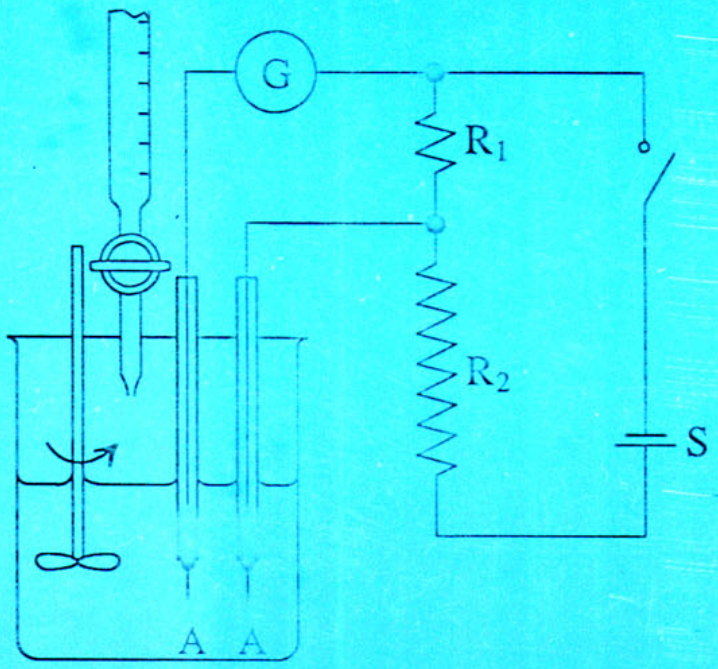
UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE CHIMIE

Alexandru POPESCU Cristian TIGAE

METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ



REPROGRAFIA UNIVERSITĂȚII DIN CRAIOVA
2000

II 80.765

Alexandru POPESCU Cristian TIGAE

METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

REPROGRAFIA UNIVERSITĂȚII DIN CRAIOVA
CRAIOVA, 2000

Prefață

În lucrare sunt expuse o serie de metode de investigație care formează o disciplină cunoscută și sub altă denumire decât cea din titlul cărții. Unii autori o consideră ca „metode fizico-chimice de analiză". Alții ca „metode fizice de analiză", iar alții „metode electrometrice de analiză". Aceste denumiri le întâlnim și în literatura recentă, datorită situației de graniță a acestei discipline, între chimie și fizică. Metodele descrise sunt aplicate în domenii foarte variate precum: determinări de concentrații, de compoziție, de structură, separări analitice, determinări de constante, urmărirea în timp a diferitelor fenomene fizice și chimice etc. Toate aceste domenii intră în preocupările chimiei analitice moderne.

Lucrarea de față tratează cele mai uzuale metode dintre metodele electrochimice, pe baza unei bibliografii semnificative selectate. Atenția deosebită care se acordă în prezent metodelor electrochimice de analiză, se poate explica atât prin performanțele specifice acestora, cât și prin faptul că aparatura necesară este mult mai ieftină decât cea folosită în cazul altor tehnici analitice cu performanțe similare. În construcția de aparatură s-au înregistrat progrese deosebite, datorită în primul rând faptului că asemenea metode se pretează ușor automatizării, iar într-o mare măsură, contribuie și cuplarea unor asemenea aparate cu calculatoare. De remrcat este faptul că au fost realizați senzori electrochimici miniaturizați care

și-au găsit aplicații deosebite pentru studiul „in vivo" al unor procese biologice sau biochimice.

Grație acestor realizări, metodele electrochimice de analiză câștigă teren în concurența cu alte metode de analiză. În plus, metodelor electrochimice de analiză, prin natura semnalelor de intrare și/sau ieșire de natură electrică, ușor de prelucrat, se pretează la automatizare, fiind aplicate cu succes pentru analiza în flux.

Lucrarea se adresează în primul rând studenților din anul III chimie și anul II biochimie tehnologică, dar poate fi folosită cu succes de către chimiști, ingineri chimiști, biochimiști, precum și de alți specialiști care își desfășoară activitatea în laboratoare analitice: analize medicale, conținutul calității mediului, controlul producției, precum și studenților și doctoranzilor care au în planele de pregătire această disciplină sau alte discipline înrudite cu disciplina metode electrochimice de analiză.

Autorii solicită observațiile critice ale cititorilor pentru a le folosi la îmbunătățirea textului unei viitoare ediții și mulțumește anticipat acestora.

Autorii

CUPRINS

I. Introducere în metodele electroanalitice 5

I.1. Clasificarea metodelor electroanalitice 5

I.2. Celule electrochimice 7

I.2.1. Energia și forța electromotoare a unei celule electrochimice 15

I.2.2. Efectul concentrațiilor asupra forței electromotoare a unei celule. Ecuația Nernst 15

I.3. Potențial de electrod 16

I.3.1. Potențialul standard de electrod 20

I.3.2. Potențialele de electrod în prezența unor reactivi de precipitare sau de complexare 21

I.3.3. Limitări în utilizarea potențialelor standard de electrod 24

I.4. Potențiale de joncțiune lichidă 26

I.5. Efectul curentului asupra forței electromotoare a unei celule. Curbe curent-potențial. 27

I.5.1. Căderea de potențial datorită rezistenței ohmice a celulei 28

I.5.2. Polarizarea electrozilor 29

I.6. Electrozi utilizați în celulele electrochimice 33

II. Metode potențiometrice de analiză 36

II.1. Metode potențiometrice directe 36

II.1.1. Electrozi de speța I 37

II.1.2. Electrozi de speța a II-a 40

II.1.3. Electrozi de speța a III-a 43

II.1.4. Electrozi redox 44

II.1.5. Electrozi cu membrană 45

II.2. Titrări potențiometrice cu un electrod polarizat. Potențiometrie directă. Determinări de pM, respectiv de pH 56

II.3. Titrări potențiometrice cu doi electrozi polarizați (bipotențiometrie) 65

II.4. Potențiometria în curent constant 67

III. Metode conductometrice de analiză 72

III.1. Conductibilitatea specifică și echivalentă 72

III.2. Titrări conductometrice 76

IV. Separări și determinări prin electroliză 80

IV.1. Electroliza la curent constant 80

IV.2. Electroliza la potențial constant 89

V. Metode coulometrice de analiză 92

V.1. Coulometria potențiostatică 92

V.2. Coulometria amperostatică 94

VI. Analiza prin redizolvare electrolitică 98

VI.1. Principiul de bază 98

VI.2. Etapa de concentrare 99

VI.3. Redizolvarea 100

VI.4. Aparatură, aplicații 101

VII. Metode voltametrice și polarografice de analiză 104

VII.1. Polarografia convențională 104

VII.2. Voltametrie hidrodinamică 120
VII.3. Voltametria în soluție staționară 127
VII.4. Voltametria de stripping (cu redizolvare) 135
VII.5. Cronopotențiometrie 142
VIII. Titrări amperometrice 148
VIII.1. Titrări amperometrice cu un electrod polarizat 148
VIII.2. Titrări amperometrice cu doi electrozi polarizați (biamperometrie) 152
IX. Lucrări practice 157
IX.1. Determinarea forței electromotoare a pilelor electrice 157
IX.2. Titrarea potențiometrică redox 160
IX.3. Titrarea potențiometrică în reacții de precipitare 162
IX.4. pH-metrie. Titrarea în reacții de neutralizare 165
IX.5. Bipotențiometrie. Titrarea bipotențiometrică redox în curent nul 167
IX.6. Analiza conductometrică. Determinarea constantei de ionizare a unui acid slab 169
IX.7. Analiza prin redizolvare electrolitică 175
IX.8. Analiza electrogravimetrică 176
IX.9. Analiza cu E.I.S. 179
IX.10. Titrări amperometrice cu doi electrozi polarizați (titrări biamperometrice) 186
Bibliografie 190

I. INTRODUCERE ÎN METODELE ELECTROANALITICE

I.1. Clasificarea metodelor electroanalitice

Metodele electroanalitice pot fi împărțite în două mari categorii: electrodice și ionice.

Metodele electrodice se bazează pe măsurarea unor proprietăți legate de procesele de electrod, deci pe măsurarea unor proprietăți interfaciale.

Metodele ionice au la bază măsurarea unei proprietăți fizice a soluțiilor, cum este de exemplu conductanța, iar metoda de analiză corespunzătoare se numește metodă conductometrică.

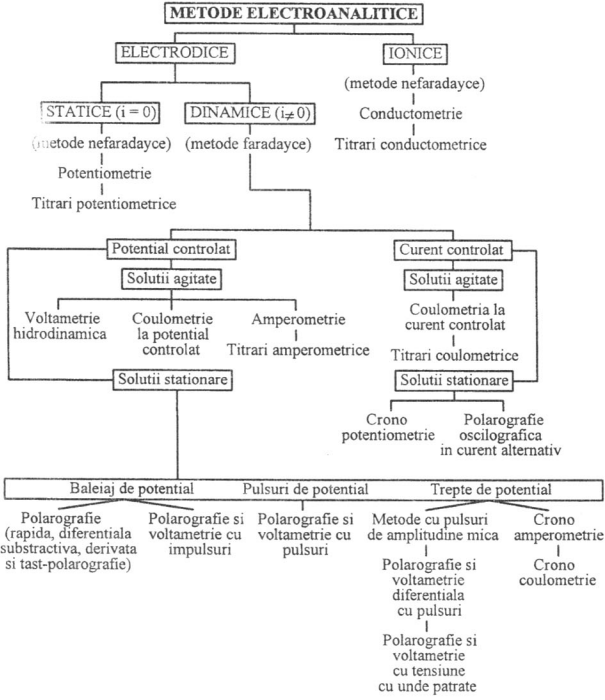
Metodele electrodice sunt împărțite în metode statice și metode dinamice.

Metodele electrodice statice au la bază măsurarea potențialului de electrod în condiții de echilibru, iar metodele de analiză respective se numesc metode potențiometrice. Intensitatea curentului prin celula de electroliză este zero și deci nu are loc un proces de electroliză. Concentrațiile sau activitățiile specilor de analizat sunt corelate cu potențialul electrodului prin intermediul relației lui Nernst.

Metodele electoanalitice în care are loc un proces de electroliză la efectuarea determinărilor se numesc metode dinamice. Acestea pot fi la curent sau la potențial controlat.

Cele mai utilizate metode dinamice sunt acelea în care electrodului de lucru i se aplică un potențial controlat, iar intensitatea curentului care circulă prin celula electrochimică sau cantitatea de electricitate consumată sunt corelate cu concentrația speciei de analizat.

Metodele în care determinarea concentrației (sau cantității) unui analit se face pe baza măsurării cantității de electricitate consumată pentru electroliza sa completă se numesc metode coulometrice.



Clasificarea metodelor electroanalitice.

Metodele în care determinarea concentrației (sau a unei proprietăți) a speciei de analizat se face prin interpretarea

curbelor curent-potențial (voltamograme) se numesc metode voltametrice de analiză (sau polarografice, în cazul particular în care electrodul de lucru este un electrod picurător de mercur).

Metodele în care determinarea se bazează pe măsurarea intensității curentului la o valoare constantă a potențialului aplicat electrodului de lucru se numesc metode amperometrice.

Metodele electroanalitice pot fi împărțite de asemenea în două mari categorii:

a) metode nefaradayce, în care nu are loc un proces de electroliză la efectuarea determinărilor;

b)metode faradayce, în care are loc un proces de electroliză la efectuarea determinărilor.

Metodelor nefaradayce de analiză le aparțin metodele potențiometrice (obișnuite) și metodele conductometrice.

Metodelor faradayce de analiză le aparțin metodele polarografice și voltametrice, metodele coulometrice și metodele electrogravimetrice de analiză.

I.2. Celule electrochimice

O celulă electrochimică constă din doi electrozi introduși în soluția unui electrolit. Celulele electrochimice pot fi clasificate în funcție de mai multe criterii. Astfel, celulele electrochimice pot fi cu joncțiune și fără joncțiune.

În cazul celulelor fără joncțiune cei doi electrozi sunt introduși în aceeași soluție de electrolit, neexistând nici un obstacol în deplasarea ionilor și a soluției între cei doi electrozi.

În cazul celulelor cu joncțiune, electrozii sunt introduși în două compartimente ale celulei, care conțin soluții de compoziție diferită și care sunt separate de o joncțiune constituită dintr-o masă poroasă sau un șlif. Joncțiunea are rolul

de a împiedica amestecarea soluțiilor din cele două compartimente, dar totodată de a permite deplasarea ionilor, asigurând contactul electric dintre acestea. Contactul dintre cele două compartimente se poate face și prin intermediul unei punți de sare.

În acest caz este vorba de două joncțiuni la cele două capete ale punții de sare.

Măsurătorile efectuate utilizând celule fără joncțiune sunt mai precise decât cele realizate utilizând celule cu joncțiune, deoarece în cazul unei joncțiuni apar potențiale de joncțiune cu valori destul de mari și care se însumează cu potențialele electrozilor, alterând valorile măsurate. Potențialele de joncțiune apar datorită mobilității diferite a ionilor din cele două soluții separate de joncțiune.

Celulele electrochimice mai pot fi clasificate în celule galvanice (sau voltaice) și celule de electroliză.

O celulă galvanică constă din doi electrozi și una sau mai multe soluții (ce corespund celor două semicelule) și este capabilă de a converti spontan energia chimică în energie electrică, pe care o furnizează în exterior.

Dacă energia electrică este furnizată din exterior unei celule electrochimice, această celulă se numește de electroliză. În urma trecerii curentului electric au loc reacții electrochimice la interfața electrod/soluție, modificându-se concentrațiile componenților din masa soluției. În timpul electrolizei se formează o celulă galvanică din produșii formați la electrozi. Dacă sursa externă este decuplată de la electrozi, celula tinde să furnizeze curent electric, care circulă în sens opus celui inițial.

În figura I.1 se prezintă schema unei celule electrochimice, care poate funcționa atât ca celulă galvanică (fig. I.1.a), cât și ca celulă de electroliză (fig. I.1.b).

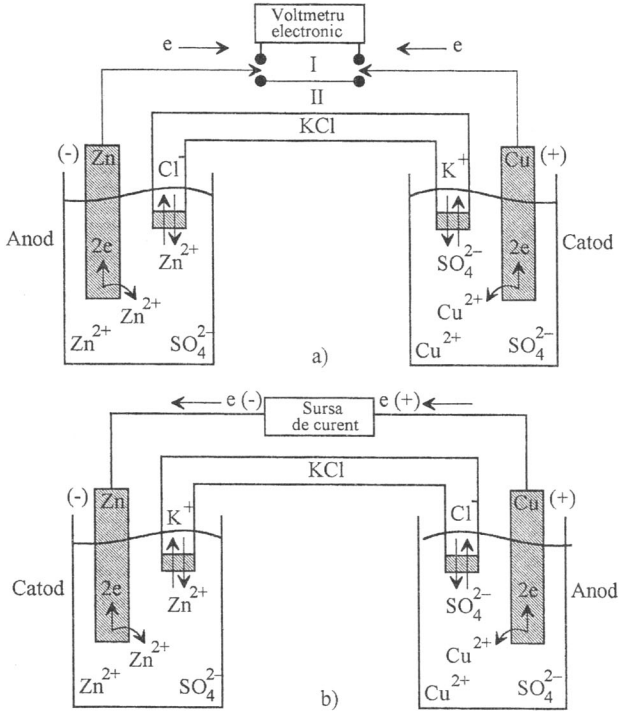


Fig. I.1. *Celulă electrochimică care constă dintr-un electrod de Zn imersat într-o soluție de $ZnSO_4$ 0,1M și un electrod de Cu imersat într-o soluție de $CuSO_4$ 0,1M. Cele două compartimente sunt puse în contact printr-o punte de sare. a) Celulă galvanică; b) celulă de electroliză.*

Celula este formată din două semicelule, separate printr-o punte de sare, de fapt un tub de sticlă umplut cu soluție de clorură de potasiu, la capete având fixată o masă poroasă. Puntea de sare nu permite amestecarea soluțiilor din cele două semicelule, dar asigură trecerea curentului electric prin celulă, ca urmare a deplasării ionilor de K^+ și Cl^-.

Una dintre semicelule este formată dintr-un electrod de zinc imersat într-o soluție de sulfat de zinc, iar cealaltă semicelulă dintr-un electrod de cupru imersat într-o soluție de sulfat de cupru. Ambele soluții sunt apoase.

Forța electromotoare a celulei corespunde diferenței de potențial electric care se stabilește între cei doi electrozi și poate fi măsurată cu ajutorul unui voltmetru electronic ce este cuplat (prin intermediul unor fire metalice, conductoare) la cei doi electrozi. La efectuarea măsurătorii, intensitatea curentului care circulă prin sistem este neglijabilă, astfel că forța electromotoare a celulei poate fi măsurată fără a avea loc o reacție electrochimică la electrozi.

Forța electromotoare a celulei corespunde diferenței dintre energiile electronilor din cei electrozi. Energiile acestor electroni sunt date de proprietățile oxido-reducătoare ale metalelor respective. În cazul electrodului de zinc are loc reacția de oxidare:

$$Zn - 2e^- \overrightarrow{\leftarrow} Zn^{2+}$$

Zincul are o capacitate accentuată de a ceda ioni în soluție, iar electronii eliberați conferă electrodului o sarcină negativă. Datorită excesului de sarcină negativă, energia electronilor este mare, iar potențialul electrodului este negativ.

În cazul electrodului de cupru, tendința de cedare a ionilor de Cu^{2+} în soluție este mult mai puțin pronunțată, având loc de fapt o reacție de reducere,

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

pentru care se consumă electronii eliberați de zinc, ceea ce conferă o sarcină pozitivă electrodului, iar potențialul electric al acestuia este pozitiv, energia electronilor prezenți fiind mică.

Voltmetrul electronic măsoară tocmai diferența dintre energiile electronilor din cei doi electrozi, exprimată prin potențialul electrozilor și care este forța electromotoare a celulei. Forța electromotoare a unei celule electrochimice se exprimă în volți și poate avea valori cuprinse între zeci de mV și câțiva volți.

Dacă cei doi electrozi sunt conectați prin intermediul unui conductor, celula va funcționa ca o celulă galvanică, producând energie electrică, în mod spontan.

La electrozi vor avea loc următoarele reacții de oxido-reducere:

reacția la anod oxidare $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$

reacția la catod reducere $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$

reacția totală $Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$

Electronii vor circula prin conductorul metalic exterior, iar ionii prin soluțiile din cele două compartimente și prin puntea de sare. Electrodul la care are loc oxidarea se numește anod și pentru celula prezentată este electrodul de zinc. Electrodul la care are loc reducerea se numește catod și este electrodul de cupru.

Curentul care circulă între cei doi electrozi este funcție de viteza cu care au loc procesele de oxidare la anod, respectiv de

106.717

reducere, la catod (și evident, de suprafața electrozilor respectivi). Intensitatea curentului se măsoară în **amperi** (A). Se folosesc mai frecvent submultiplii amperului, miliamperul (mA), microamperul (μA) și nanoamperul (nA), întrucât intensitatea curentului care circulă printr-o celulă electrochimică folosită în scopuri analitice este foarte mică.

Într-o celulă electrochimică, curentul care circulă la anod trebuie să fie egal cu cel care circulă la catod. Pentru a obține electroneutralitatea în fiecare semicelulă este necesar ca deplasarea sarcinilor electrice în electrozi și circuitul exterior (sarcini constituite din electroni), trebuie să fie însoțită de o deplasare echivalentă a sarcinilor electrice în soluțiile din cele două semicelule, sarcini ce sunt purtate de ioni. Deci, curentul electronic trebuie să fie egal cu curentul ionic. Puntea de sare ce leagă cele două semicelule asigură continuitatea circuitului prin care se deplasează ionii și, totodată, menține neutralitatea electrică în fiecare compartiment.

În semicelula ce conține electrodul de zinc și în care se formează ionii de Zn^{2+}, în urma oxidării electrodului, electroneutralitatea soluției se menține atât prin trecerea unor ioni de Zn^{2+} în puntea de sare, cât și prin deplasarea unor ioni de Cl^- în soluția din compartimentul respectiv.

În semicelula ce conține electrodul de cupru are loc o deplasare a ionilor de SO_4^{2-} în puntea de sare și a ionilor de K^+ din puntea de sare în soluție, pentru a menține electroneutralitatea din soluție în urma reducerii Cu^{2+} la Cu.

Deci, are loc o deplasare a unor sarcini negative din semicelula ce conține electrodul de cupru spre semicelula ce conține electrodul de zinc și a unor sarcini pozitive în direcția inversă, pentru a menține electroneutralitatea în fiecare

semicelulă și în puntea de sare. Proporția de sarcini ionice transportate de fiecare tip de ioni (K^+, Cl^-, Zn^{2+}, Cu^{2+}, SO_4^{2-}) depinde de sarcina, mobilitatea și concentrația fiecărei specii ionice. Pe măsură ce au loc reacțiile la electrozi, se tinde spre o stare de echilibru pentru care intensitatea curentului și tensiunea la electrozi sunt egale cu zero.

Dacă în cazul acestei celule electrochimice, se aplică electrozilor, dintr-o sursă externă, o diferență de potențial de polaritate adecvată, sensul reacțiilor electrochimice poate fi schimbat, decurgând invers față de cele care au fost în cazul celulelor galvanice, celula electrochimică devenind celulă de electroliză. În cazul unor astfel de celule se consumă nergie electrică pentru a produce reacții electrochimice la electrozi.

Electrodul de cupru devine anod, iar electrodul de zinc, catod, având loc următoarele reacții:

reacția la anod oxidare $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$

reacția la catod reducere $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$

reacția totală $Cu + Zn^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Zn$

Va avea loc o modificare a deplasării ionilor în soluție și în puntea de sare. Prin definiție, în cazul unei celule electrochimice, indiferent de tip, galvanică sau de electroliză, electrodul la care are loc reacția de oxidare se numește anod, iar electrodul la care are loc reacția de reducere se numește catod.

Celule reversibile și celule ireversibile

O celulă este reversibilă chimic atunci când o inversare a sensului de trecere a curentului electric duce implicit la o inversare a sensului reacțiilor electrochimice. În cazul celulelor electrochimice ireversibile chimic, inversarea sensului curentului electric ce trece prin celulă determină apariția unor

reacții diferite la unul sau la ambii electrozi. Dacă în semicelula ce conține electrodul de zinc se introduce o cantitate mică de acid sulfuric diluat, reacția electrochimică tinde să devină ireversibilă. În cazul în care celula funcționează ca celulă de electroliză, ionii de zinc nu se vor mai depune la catod, în locul acestei reacții având loc reacția:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2\ (g)$$

Electrodul de zinc și semicelula respectivă vor fi ireversibile în prezența acidului sulfuric.

Reprezentarea schematică a unei celule electrochimice

O celulă electrochimică poate fi reprezentată schematic utilizând următoarele simboluri principale: (,) – indică două specii în aceeași fază sau în același tip de fază, dar unde nu apare un potențial; (/) – indică suprafața de contact dintre două faze la care poate să apară un potențial și (||) – indică o punte de sare sau două suprafețe de contact la care pot să apară potențiale.

Componenții chimici ai celulei sunt indicați prin simboluri uzuale (activitățile sau concentrațiile acestora fiind indicate în paranteză). Prin convenție, semicelula în care are loc reacția anodică este scrisă la stânga, apoi puntea de sare, iar în dreapta, semicelula în care are loc reacția catodică. Tot prin convenție, anodul este considerat electrodul negativ (–) în celule galvanice, iar în celule de electroliză electrodul pozitiv (+). Astfel celula discutată este scrisă simbolic astfel:

$$(-)\ Zn/Zn^{2+}\ (0{,}1M),\ SO_4^{2-}\ (0{,}1M)\ ||\ SO_4^{2-}\ (0{,}1M),\ Cu^{2+}\ (0{,}1M)/Cu\ (+)$$

anod catod

I.2.1. Energia și forța electromotoare a unei celule electrochimice

Variația energiei libere, ΔG, pentru reacția chimică corespunzătoare unei celule electrochimice este corelată cu potențialul de echilibru al celulei prin ecuația:

$$\Delta G_{celulă} = -nFE_{celulă}$$

Prin convenție, reacția din celulă este spontană, atunci când forța electromotoare a celulei, $E_{celulă}$, are o valoare pozitivă iar $\Delta G_{celulă}$ are o valoare negativă.

Celula este în echilibru atunci când $E_{celulă}$ și $\Delta G_{celulă}$ sunt zero.

$E^0_{celulă}$ și $\Delta G^0_{celulă}$ se numesc forța electromotoare standard a unei celule, respectiv variația energiei libere standard și corespund situației în care toți reactanții și produșii de reacție sunt în stare standard, adică au activități egale cu unitatea:

$$\Delta G^0_{celulă} = -nFE^0_{celulă}$$

I.2.2. Efectul concentrațiilor asupra forței electromotoare a unei celule. Ecuația Nernst.

Considerăm o recație chimică, ce constă din două reacții redox, care au loc în cele două semicelule ce formează celula electrochimică:

$$\begin{array}{l} aox_1 + ne^- \overrightarrow{\leftarrow} cred_1 \\ bred_2 \overrightarrow{\leftarrow} ne^- + dox_2 \\ \hline aox_1 + bred_2 \overrightarrow{\leftarrow} cred_1 + dox_2 \end{array}$$

Variația energiei libere pentru reacția totală poate fi corelată cu variația energiei libere standard prin relația:

$$\Delta G_{celulă} = \Delta G^0_{celulă} - RT \ln \frac{a^0_{red_1} \cdot a^0_{ox_2}}{a^0_{ox_1} \cdot a^0_{red_2}}$$

unde a este activitatea speciilor chimice ce participă la reacția din celulă, R - constanta gazelor perfecte, iar T - temperatura absolută.

$$E_{celulă} = E^0_{celulă} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^0_{red_1} \cdot a^0_{ox_2}}{a^0_{ox_1} \cdot a^0_{red_2}}$$ – ecuația Nernst

Ecuația Nernst ne permite calculul forței electromotoare a unei celule pe baza potențialului standard al celulei respective și luând în considerare activitățile reactanților și a speciilor chimice formate în reacția respectivă. Activitățile speciilor solubile, ionice sau moleculare, sunt egale cu concentrațiile molare înmulțite cu coeficienții de activitate. Activitățile solventului și a unor solide pure sunt considerate egale cu unitatea. Activitatea gazelor este agală cu presiunea lor parțială.

Trecând de la logaritmii naturali la logaritmii în baza 10, înlocuind valorile constantelor R și F și considerând că se lucrează la temperatura de 25 ºC, relația lui Nernst mai poate fi scrisă:

$$E_{celulă} = E^0_{celulă} - \frac{0,059}{n} \log \frac{a^0_{red_1} \cdot a^0_{ox_2}}{a^0_{ox_1} \cdot a^0_{red_2}}$$

care este, în general, mai ușor de utilizat în practică.

I.3. Potențial de electrod

Forța electromotoare a unei celule electrochimice este dată de diferența dintre potențialele electrozilor care sunt părți componente ale fiecărei semicelule. Putem scrie ecuația lui Nernst pentru fiecare electrod astfel:

$$E_{catod} = E^0_{ox_1/red_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^0_{ox_1}}{a^0_{red_1}}$$

$$E_{anod} = E^0_{ox_2/red_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^0_{ox_2}}{a^0_{red_2}}$$

sau, în cazul general, considerând valorile coeficienților speciilor chimice implicate în reacția redox egale cu unitatea:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Trecând de la logaritmi naturali la logaritmi zecimali, înlocuind constantele R și F cu valorile corespunzătoare lor și considerând valoarea temperaturii de 25 °C, se obține:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Pentru soluții diluate, considerând valorile coeficienților de activitate egale cu unitatea, activitățile pot fi înlocuite cu concentrațiile molare.

Considerând ambele reacții electrochimice ca reacții de reducere, forța electromotoare a celulei va fi dată de diferența dintre potențialele catodului și anodului:

$$E_{celulă} = E_{catod} - E_{anod}$$

$$E^0_{celulă} = E^0_{a,c} - E^0_{d,b}$$

unde $E^0_{a,c}$ și $E^0_{d,}$ sunt potențialele standard de electrod pentru fiecare semicelulă.

Pentru ca o celulă electrochimică să poată funcționa, să poată debita curent electric în circuitul exterior, este necesar ca valoarea forței electromotoare să fie pozitivă.

Potențialele de electrod sunt definite ca fiind egale cu valorarea forței electromotoare a unei celule formate din electrodul al cărui potențial îl măsurăm și electrodul normal de hidrogen. Potențialele de electrod sunt de fapt potențiale

relative, toate fiind raportate la un electrod de referință (electrodul normal de hidrogen) al cărui potențial are valoarea zero, prin convenție.

Sunt folosiți și alți electrozi de referință, mai ușor de utilizat în practică decât electrodul de hidrogen. Potențialele acestor electrozi au fost și ele determinate față de electrodul normal de hidrogen.

Măsurând forța electromotoare a unei celule formate din electrodul de studiat și electrodul normal de hidrogen se poate afla valoarea absolută a potențialului electrodului. Atribuirea semnului acestui potențial, negativ sau pozitiv, a dus la multe controverse și confuzii. Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a adoptat în anul 1953 o convenție privind atribuirea semnului potențialului de electrod, convenție care este în prezent respectată pe plan mondial.

Conform convenției IUPAC, termenul „potențial de electrod" (sau mai exact „potențial relativ de electrod") este rezervat pentru reacțiile de electrod scrise ca reduceri. Un potențial corespunzător unei reacții de oxidare nu va fi numit potențial de electrod. Semnul unui potențial de oxidare va fi opus față de semnul potențialului corespunzător de electrod (de reducere).

Semnul potențialului de electrod este determinat în funcție de semnul real al potențialului electrodului respectiv, atunci când este cuplat cu un electrod normal de hidrogen, într-o celulă galvanică. Astfel, un electrod de zinc sau de cadmiu se va comporta drept anod, de la care electronii circulă prin circuitul exterior la electrodul normal de hidrogen. Acești electrozi metalici sunt capătul negativ al unei celule galvanice, iar potențialelor lor li se atribuie valori negative.

Astfel:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn, \quad E^0 = -0,763V$$

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd, \quad E^0 = -0,403V$$

Potențialului unui electrod de cupru i se atribuie semnul pozitiv, deoarece cuprul se comportă drept catod, într-o celulă galvanică constituită din acest electrod și electrodul de hidrogen. Electronii trec prin circuitul exterior spre electrodul de cupru. El va fi capătul pozitiv al celulei galvanice:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu, \quad E^0 = +0,337V$$

Potențialele de electrod și semnul acestora se aplică la reacțiile de electrod scrise ca reduceri. Atât Zn, cât și Cd sunt oxidați de către ionii de hidrogen; reacția spontană va fi oxidarea. Rezultă că semnul potențialului de electrod va indica reducerea. Astfel, semnul pozitiv pentru potențialul electrodului de cupru înseamnă că reacția:

$$Cu^{2+} + H_2(g) \rightleftarrows 2H^+ + Cu$$

are loc spre dreapta, în condiții obișnuite. Potențialul de electrod negativ pentru zinc, arată că reacția analoagă,

$$Zn^{2+} + H_2(g) \rightleftarrows 2H^+ + Zn$$

nu are loc în condiții obișnuite, echilibrul fiind deplasat spre stânga.

Se poate spune că potențialul unei specii va fi cu atât mai pozitiv, cu cât ea are un caracter oxidant mai pronunțat și, respectiv, potențialul unei specii este cu atât mai negativ, cu cât ea are un caracter reducător mai pronunțat.

I.3.1. Potențialul standard de electrod

Valoarea constantei E^0 corespunde potențialului semicelulei, atunci când termenul logaritmic este egal cu zero. Această condiție apare atunci când activitățile tuturor reactanților și produșilor de reacție sunt egale cu unitatea. Potențialul standard este potențialul unei semicelule (față de electrodul normal de hidrogen), pentru care reactanții și produșii de reacție au activitatea egală cu unitatea. Potențialul standard al unui electrod este funcție de temperatură și din acest motiv valoarea temperaturii trebuie specificată.

Speciile din partea stângă a ecuațiilor redox, scrise în partea de jos a tabelului, sunt mai ușor reduse, lucru indicat de valorile pozitive ale lui E^0. Aceste specii sunt agenți oxidanți mai puternici, cu cât E^0 are o valoarea mai mare. Pe măsură ce urcăm în tabel, speciile chimice scrise în stânga ecuațiilor redox au tendința din ce în ce mai redusă de a accepta electroni, iar echilibrul redox va fi deplasat din ce în ce mai mult spre stânga, reacțiile respective având tendința de a avea loc ca oxidări și nu ca reduceri, așa cum sunt scrise. Speciile chimice scrise în partea dreaptă, sus, a echilibrelor, vor fi agenți reducători puternici.

În tabelul I.1 se prezintă valorile potențialelor standard pentru o serie de cupluri redox.

Tabelul I.1

Potențiale standard de electrod

Reacția	E^0 la 25 °C, V
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	– 2,7140
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	- 2,3630
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-2

Tabelul I.1. continuare

Reacția	E^0 la 25 °C, V
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	- 0,7728
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	- 0,4402
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	- 0,4029
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	- 0,1360
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0,1260
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	± 0,0000
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+ 0,1530
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+ 0,2223
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- + 2Hg$	+ 0,2676
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0,3370
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+ 0,5210
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+ 0,5355
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0, 7710
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+ 0,7991
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+ 1,0870
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1,229
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1

I.3.2. Potențialele de electrod în prezența unor reactivi de precipitare sau de complexare

Reactivii care pot reacționa cu speciile chimice ce participă la un proces de electrod au un efect pronunțat asupra potențialului redox, corespunzător procesului respectiv.

Considerăm cazul concret al unui electrod de argint imersat într-o soluție ce conține ionii Ag^+. Reacția de electrod va fi:

$$Ag^+ + e^- \overrightarrow{\leftarrow} Ag \qquad E^0_{Ag/Ag^+} = +0,799V$$

iar expresia potențialului electrodului va fi:

$$E = E^0_{Ag/Ag^+} + \frac{0,059}{1} \log a_{Ag^+}$$

Dacă în această soluție se introduc ioni de iodură, ionii Ag^+ vor fi precipitați în cea mai mare parte sub formă de AgI, ce are produsul de solubilitate $P_S=8,3\cdot 10^{-17}$ la 25°C. Se poate calcula a_{Ag^+} din produsul de solubilitate:

$$a_{Ag^+} = \frac{P_S}{a_{I^-}}$$

considerând soluția saturată în iodură de argint. Expresia forței electromotoare va fi:

$$E = +0,799 + \frac{0,059}{1} \log \frac{P_S}{a_{I^-}}$$

ecuație care poate fi scrisă în forma:

$$E = +0,799 + 0,059 \log P_S - 0,059 \log a_{I^-}$$

Dacă înlocuim în relația de mai sus $a_{I^-} = 1$, putem calcula potențialul standard al cuplului respectiv:

$$+0,799+0,059\cdot \log P_S = -0,151V$$

Potențialul standard al reducerii ionilor Ag^+ are o valoare mai mică în prezența ionilor de iodură, lucru care poate fi explicat calitativ prin faptul că descreșterea concentrației ionilor Ag^+ micșorează tendința lor de reducere.

Reacția de electrod în cazul unui electrod de argint introdus într-o soluție saturată de iodură de argint și care conține ioni de iodură în exces poate fi scrisă:

$$AgI + e^- \overrightarrow{\leftarrow} Ag + I^-; \quad E^0_{Ag/AgI} = -0,151V$$

pentru care:

$$E^0_{Ag/AgI} = +0,799 + 0,059 \log P_S = -0,151V$$

și deci:

$$E = E^0_{Ag/AgI} - 0,059 \log a_{I^-}$$

Potențialul unui electrod de argint introdus într-o soluție saturată de iodură de argint și care conține exces de iodură, va fi funcție de concentrația ionilor iodură, expresia potențialului său putând fi scrisă atât în termeni ai concentrației ionilor Ag^+, folosind potențialul standard E_{Ag/Ag^+} și produsul de solubilitate, cât și în termeni ai concentrației ionilor de iodură, folosind potențialul standard $E_{Ag/AgI}$.

În mod analog se poate calcula potențialul unui electrod de argint imersat în soluția unui reactiv ce poate forma complecși solubili cu ionul Ag^+. De exemplu, ionii de tiosulfat formează complecși solubili cu ionul Ag^+. Reacția de complexare este:

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows \left[Ag\left(S_2O_3\right)_2\right]^{3-}; \beta = \frac{a_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}}{a_{Ag^+} \cdot a^2_{S_2O_3^{2-}}}$$

unde β este constanta de formare a complexului. Reacția de electrod în acest caz poate fi scrisă sub forma:

$$\left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-} + e^- \rightleftarrows Ag + 2S_2O_3^{2-}$$

Potențialul standard pentru reacția de mai sus va corespunde unei activități egale cu unitatea, atât pentru complex, cât și pentru agentul de complexare:

$$E^0_{Ag/[Ag(S_2O_3)]^{3-}} = 0,799 + 0,059 \log \frac{1}{\beta},$$

iar potențialul electrodului va fi dat de relația:

$$E = E^0_{Ag/\left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-}} - \frac{0,059}{2} \log a_{S_2O_3^{2-}}$$

deci potențialul va fi funcție de concentrația ionilor de tiosulfat.

Pe baza măsurării potențialului unui electrod, se pot determina concentrațiile unor agenți de precipitare sau de

complexare, cât și produsele de solubilitate ale precipitatelor sau constantele de formare ale complecșilor formați.

I.3.3. Limitări în utilizarea potențialelor standard de electrod

Potențialele standard de electrod sunt utile pentru a înțelege procesele electrochimice aplicate în chimia analitică. Sunt însă o serie de limitări ce apar la utilizarea lor.

Înlocuirea activităților cu concentrații molare

Între activitatea unei specii, notată cu a_X și concentrația molară a acesteia, notată cu [X], există relația: $a_X = Y_X \cdot [X]$, unde Y_X este coeficientul de activitate al speciei respective. Pentru determinări analitice, de interes sunt concentrațiile unor specii de analizat și nu activitățile acestora, în funcție de care sunt exprimate de fapt potențialele standard.

Pentru soluții diluate se poate considera că valorile coeficienților de activitate sunt egale cu unitatea și în acest caz în relația lui Nernst activitățile pot fi înlocuite cu concentrațiile molare ale speciilor implicate în echilibrul redox. Valorile coeficienților de activitate pentru speciile chimice implicate în metodele electrochimice de analiză diferă de valoarea unu, iar înlocuirea activităților cu concentrații va da naștere la erori, care în unele cazuri, sunt apreciabile.

Efectul altor echilibre la care participă speciile chimice implicate în reacția redox

Folosirea potențialelor standard de electrod, precum și a potențialelor calculate cu ajutorul relației lui Nernst este complicată și dă posibilitatea existenței unor echilibre de

solvoliză, disociere, asociere sau cu formare de complecși, la care pot participa specii chimice de interes.

Pentru a micșora erorile datorate necunoașterii valorilor coeficienților de activitate și a echilibrelor secundare la care pot participa speciile de interes, s-a propus folosirea mărimii „potențial formal", notat cu E´, în locul potențialului standard de electrod. Potențialul formal al unui sistem redox este potențialul semicelulei, față de electrodul normal de hidrgen, pentru care concentrațiile reactanților și produșilor de reacție sunt 1M și concentrațiile tuturor celorlalți componenți ai soluției sunt specificați. De exemplu, potențialul cuplului Fe^{2+}/Fe^{3+} este +0,372V în acid percloric și +0,7V în acid clorhidric 1M. Utilizarea potențialelor formale în locul potențialelor standard de electrod, în ecuația lui Nernst, va duce la o concordanță mai bună între valorile calculate și cele experimentale, cu condiția menținerii constante a compoziției soluției.

Vitezele de reacție

Existența într-un tabel a unui echilibru redox, cu valoarea corespunzătoare a potențialului standard, nu înseamnă că pe baza echilibrului respectiv se poate realiza un electrod.

Multe dintre potențialele standard prezentate în tabele au fost obținute nu prin măsurarea reală a potențialului de electrod, ci prin calcul, din date de echilibru, sau din măsurători termice. De exemplu, pentru echilibrul redox:

$$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2C_2O_4 \qquad E^0 = -0{,}49V$$

nu este cunoscut un electrod. Reacția de electrod nu este reversibilă, iar viteza cu care CO_2 este redus la acid oxalic este neglijabilă. Potențialul standard al reacției respective este util în calcule.

I.4. Potențiale de joncțiune lichidă

Atunci când două soluții de electrolit de compoziție diferită sunt puse în contact, la interfață apare un potențial numit potențial de joncțiune. Acesta apare datorită mobilității diferite a ionilor prezenți în cele două soluții, ceea ce duce la distribuția inegală a cationilor și anionilor la suprafața de separare.

Să considerăm joncțiunea lichidă din sistemul:

$$HCl(1M) \parallel HCl(0{,}01M)$$

Datorită diferenței de concentrații dintre cele două soluții, atât ionii de hidrogen, cât și ionii de clorură tind să difuzeze din soluția mai concentrată în cea mai diluată. Mobilitatea (u) a ionilor de hidrogen este de aproximativ patru ori mai mare decât a ionilor de clorură ($u_{H^+} = 3{,}625 \cdot 10^{-3}$ $cm^2s^{-1}V^{-1}$ și $u_{Cl^-} = 7{,}912 \cdot 10^{-4}$ $cm^2s^{-1}V^{-1}$). Deci, ionii de hidrogen au tendința de a depăși ionii clorură în procesul de difuzie. Partea joncțiunii dinspre soluția mai diluată va avea o sarcină pozitivă, datorită unui exces în ioni de H^+, iar partea dinspre soluția mai concentrată va avea o sarcină negativă, datorită unui exces de ioni de Cl^-. Se formează astfel un strat dublu electric. Separarea sarcinilor în cele două straturi ce conțin ioni de H^+ în exces, respectiv ioni de Cl^- în exces, determină apariția unei diferențe de potențial electric între acestea, potențial care se numește potențial de joncțiune.

În cazul prezentat, potențialul de joncțiune are o valoare de ordinul a 30mV. Potențialul de joncțiune poate fi calculat pe baza mobilității celor doi ioni care formează joncțiunea. Situația se complică în cazul unei joncțiuni folosite în mod obișnuit în celule electrochimice utilizate în scopuri analitice, în care la apariția potențialului de joncțiune își aduce contribuția un mare

număr de specii ionice, aflate în concentrații egale sau diferite în cele două soluții separate de joncțiune.

Procesul este prezentat schematic în figura I.2.

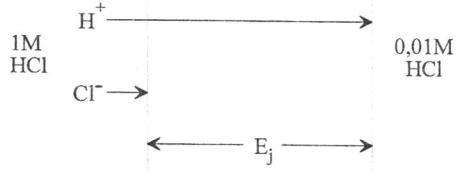


Fig. I.2. *Reprezentarea schematică a unei joncțiuni lichide, arătând sursa potențialului de joncțiune E_j. Lungimea săgeților corespunde mobilităților relative ale celor doi ioni.*

Mărimea potențialelor de joncțiune poate fi micșorată prin folosirea unei punți de sare între cele două soluții. Eficiența punții de sare este cu atât mai mare cu cât mobilitățile ionilor ce constituie sarea sunt mai apropiate și cu cât concentrația sării este mai mare, astfel ca procesul de transport să fie dominat de ionii sării. O soluție saturată de clorură de potasiu îndeplinește ambele condiții, concentrația soluției saturate de clorură de potasiu fiind de aproximativ 4M la temperatură obișnuită, mobilitatea ionilor săi diferind numai cu 4%. În plus, potențialele ce apar la cele două capete ale joncțiunii sunt de semn contrar, ceea ce face ca potențialul de joncțiune rezidual să fie foarte mic.

I.5. Efectul curentului asupra forței electromotoare a unei celule. Curbe curent-potențial.

Celulele electrochimice utilizate în scopuri analitice sunt astfel constituite încât orice limitare a curentului care circulă între cei doi electrozi se datorează proceselor ce au loc la

electrodul indicator și nu la electrodul de referință sau la contraelectrod. În acest mod, procesele care au loc la electrodul indicator pot fi studiate independent de procesele care au loc la contraelectrod.

La trecerea curentului electric printr-o celulă electrochimică, forța electromotoare a celulei diferă de cea calculată pornind de la considerente termodinamice. Acest fapt se datorează unor fenomene ca: rezistența ohmică a soluției și o serie de efecte de polarizare a electrozilor. În general, aceste fenomene au drept rezultat micșorarea forței electromotoare a unei celule galvanice cu creșterea diferenței de potențial necesare pentru trecerea curentului printr-o celulă de electroliză.

I.5.1. Căderea de potențial datorită rezistenței ohmice a celulei

Pentru trecerea curentului electric atât printr-o celulă galvanică, cât și printr-o celulă de electroliză, este necesară o forță care să învingă rezistența ce apare la deplasarea ionilor spre catod sau anod. La fel ca în cazul conductorilor metalici, și aici se aplică legea lui Ohm. Căderea de potențial în celulă, datorită rezistenței la deplasarea ionilor, va fi dată de produsul dintre intensitatea curentului care circulă prin celulă și rezistența acesteia: $I \cdot R$.

Efectul căderii de potențial datorită rezistenței ohmice a celulei este micșorarea forței electromotoare a unei celule galvanice și creșterea diferenței de potențial necesară între cei doi electrozi, în cazul celulei de electroliză. Indiferent de tipul celulei, putem scrie:

$$E_{celulă} = E_{catod} - E_{anod} - I \cdot R$$

I.5.2. Polarizarea electrozilor

Relația de mai sus indică faptul că la valori constante ale potențialelor electrozilor există o dependență liniară între I și R. În realitate, se constată o abatere de la liniaritate. În aceste condiții se spune că celula este polarizată. Polarizarea poate să apară la unul sau la ambii electrozi. Polarizarea la un singur electrod poate fi studiată prin cuplarea sa cu un electrod nepolarizabil, în condițiile de lucru. Un asemenea electrod este caracterizat prin suprafață mare și prin caracterul reversibil al recției redox, ce stă la baza funcționării sale.

Pentru înțelegerea metodelor electroanalitice, foarte utile s-au dovedit *curbele curent-potențial*, numite *voltamograme*. Folosind o celulă electrochimică în care contraelectrodul este nepolarizat, iar electrodul de lucru este polarizabil, curbele curent-potențial trasate reflectă procesele ce au loc la electrozi și ajută la stabilirea parametrilor de lucru pentru o metodă de analiză.

În figura I.3 se prezintă curbele curent-potențial pentru un electrod polarizat și pentru un electrod nepolarizat (cazul ideal).

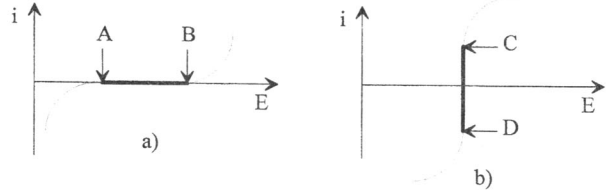


Fig. I.3. *Curbele curent-potențial pentru: a) un electrod polarizat și b) un electrod nepolarizat (cazul ideal).*
Liniile punctate indică abaterea de la comportarea ideală.

Intensitatea curentului în domeniul de comportare ideală, AB, pentru un electrod polarizat nu depinde de potențialul aplicat, iar pentru electrodul nepolarizat în domeniul de comportare ideală, CD, potențialul nu depinde de curent. În cazul real, datorită rezistenței ohmice a celulei folosite la efectuarea determinărilor va avea loc o cădere de potențial în celulă, egală cu I·R. Reprezentarea curentului în funcție de potențial, chiar pentru un electrod nepolarizat, nu va corespunde unei drepte perpendiculare pe axa potențialului. ci unei drepte înclinate a cărei pantă este dată de rezistența celulei, R. Acest lucru poate fi observat în figura I.4, în care se prezintă dependența curent-potențial, pentru o celulă ai cărei electrozi sunt nepolarizați în domeniul AB. Partea superioară a curbei prezintă dependența curent-potențial, atunci când celula operează ca o celulă de electroliză, iar partea de jos a curbei indică funcționarea sa ca o celulă galvanică.

Polarizarea este funcție de curentul care circulă printr-un electrod și crește cu intensitatea acestuia.

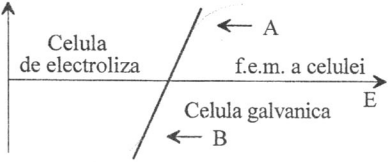


Fig. I.4. *Curbele curent -potențial pentru o celulă ai cărei electrozi sunt nepolarizați în domeniul AB (cazul ideal). Liniile punctate indică abaterea de la comportarea ideală (electrozii sunt polarizați).*

Supratensiunea

Gradul de polarizare a unui electrod se măsoară prin supratensiunea η, care este diferența dintre potențialul real al electrodului E și potențialul termodinamic, sau de echilibru, E_{aq}.

$$\eta = E - E_{aq} \quad \text{unde: } E<E_{aq}$$

Polarizarea reduce potențialul unui electrod care corespunde unui cuplu redox și determină o limitare a curentului care circulă printr-o celulă electrochimică.

Limitarea curentului

În general, o celulă electrochimică este construită încât orice limitare a curentului se datorește proceselor care au loc la electrodul indicator și nu celor ce au loc la electrodul de referință sau la contraelectrod.

În figura I.5 se prezintă suprafața unui electrod și mai multe zone ale soluției în care acesta este imersat și în care au loc procesele de electrod.

Pentru o reacție de electrod, $ox + ne^- \rightleftarrows red$, oricare din etapele din figura de mai jos, poate limita viteza cu care are loc reacția totală și în acest mod poate limita curentul.

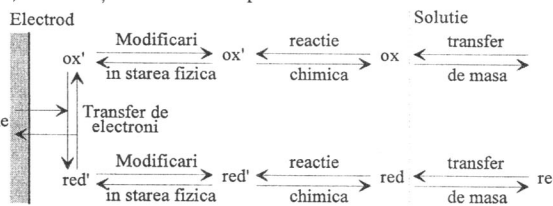


Fig. I.5. *Etape în reacția* $ox + ne \rightleftarrows red$ *la un electrod. Grosimea stratului de la suprafață corespunde numai câtorva molecule.*

În toate regiunile prezentate în figura de mai sus, poate să apară polarizarea: la suprafața electrodului, într-un film de soluție din imediata apropiere a acestuia sau în masa soluției.

Una dintre etape, numită transfer de masă, constă în deplasarea speciei ox din masa soluției la pelicula de la suprafața

electrodului. Când această etapă limitează viteza reacției totale, curentul va fi limitat de transferul de masă, iar polarizarea se numește de concentrație.

Dacă viteza reacției este limitată de viteza mică a transportului de electroni la electrozi, de la electrod la specia ox în pelicula de la suprafață sau de la specia red la electrod, curentul va fi limitat de transferul de sarcină, apărând o polarizare datorită transferului de sarcină.

Anumite reacții de electrod au loc prin intermediul unei reacții chimice, în care se pot forma specii cum ar fi ox´ sau red´, care sunt adevărații participanți la reacția cu transfer de electroni, de la suprafața electrodului. Dacă viteza reacției de formare sau descompunere a unor asemenea intermediari limitează reacția globală, curentul este limitat cinetic, iar polarizarea se numește de reacție.

Adsorbția sau desorbția au loc la suprafața electrodului, iar cristalizarea corespunde încorporării unor ioni în rețeaua cristalină a electrodului sau îndepărtării unor ioni din rețea.

Existența oricăruia dintre fenomenele prezentate mai sus și care pot limita intensitatea curentului care circulă printr-un electrod, determină apariția unei supratensiuni la electrodul respectiv (electrodul este polarizat). Considerând că electrodul studiat funcționează drept catod, iar celălalt electrod este nepolarizat, tensiunea electromotoare a celulei va fi dată de relația:

$$E_{celulă} = E_{catod} - E_{anod} - IR + \eta_{catod}$$

supratensiunea η_{catod} determinând o micșorare și în anumite situații o limitare a curentului care circulă prin celulă.

I.6. Electrozi utilizați în celulele electrochimice

O celulă electrochimică trebuie să fie formată din cel puțin doi electrozi și un electrolit. Prin electrod se înțelege un conductor (în care deplasarea sarcinilor se face prin intermediul electronilor) introdus într-un electrolit și interfața la care are loc schimbarea modului de transport al sarcinilor electrice, de la cea electronică la cea ionică sau invers. Electrodul corespunde unui conductor electronic, iar electrolitul unui conductor ionic.

O celulă electrochimică utilizată în scopuri analitice are trei sau numai doi electrozi, care îndeplinesc totdeauna trei funcții (chiar și când sunt numai doi).

Electodul indicator sau de lucru este electrodul la care are loc fenomenul electrochimic pe care îl studiem. El este constituit dintr-un material inert, având rolul de prelua sau ceda electroni ionilor din soluție, sau dintr-un material reactiv, transformându-se în ioni sau depunându-se din stare ionică în stare solidă pe electrod.

Electrodul de referință este cunoscut și ca electrod nepolarizabil; potențialul său este constant și nu depinde de intensitatea curentului care circulă prin celulă sau de timp. Potențialul electrodului de referință este luat ca valoare standard, față de care, se măsoară potențialul celorlalți electrozi din celula electrochimică.

Contraelectrodul

Se mai numește și electrod auxiliar. Acesta servește ca sursă de electroni sau pentru captarea electronilor în urma descărcării ionilor, astfel încât să existe posibilitatea trecerii curentului electric prin celulă. În general nu se măsoară potențialul sau

intensitatea curentului ce trece prin acest electrod. Adesea este construit dintr-un material inert.

În anumite situații se poate utiliza un singur electrod, care îndeplinește atât funcția de electrod de referință, cât și funcția de contraelectrod, numărul de electrozi din celula electrochimică reducându-se la doi. Singurul avantaj al acestui mod de lucru îl constituie simplificarea realizată în construcția celulei electrochimice și în aparatura necesară pentru efectuarea măsurătorilor. Prezintă dezavantajul că stabilitatea potențialului (caracteristică obligatorie a electrodului de referință) va fi influențată negativ de curentul electric care circulă prin contraelectrod.

O celulă electrochimică cu doi electrozi poate fi utilizată cu rezultate bune în determinările analitice, atunci când intensitatea curentului care circulă prin celulă este suficient de mică, astfel încât să nu provoace polarizarea contraelectrodului, adică să determine o modificare a potențialului său în funcție de intensitatea curentului care circulă prin sistem.

Parametrul cel mai important ce determină o variație a potențialului unui electrod la trecerea curentului electric nu este intensitatea totală, ci densitatea de curent care definește intensitatea curentului pe unitatea de suprafață a electrodului. Pentru electrodul indicator, densitatea de curent poate varia în limite largi, în funcție de tipul de măsurătoare care se efectuează. Pentru electrodul de referință densitatea de curent trebuie să fie cât mai mică, practic zero, astfel ca potențialul acestui electrod să nu fie afectat.

În cazul contraelectrodului, intensitatea curentului depinde de intensitatea care circulă prin electrodul de lucru, însă este de dorit ca densitatea de curent în cazul acestui electrod să fie mult

mai mică decât în cazul electrodului indicator, astfel ca limitarea curentului care circulă prin celulă, determinată de reacția electrochimică, să apară la electrodul indicator și nu la contraelectrod. Suprafața contraelectrodului este mult mai mare decât a electrodului de lucru.

Este necesar ca produșii ce rezultă în urma reacțiilor electrochimice care au loc la contraelectrod și electrodul de referință să nu ajungă la electrodul indicator. Pentru aceasta se utilizează membrane poroase sau punți de sare ce separă două compartimente în celula electrochimică, asigurând contactul electric între acestea.

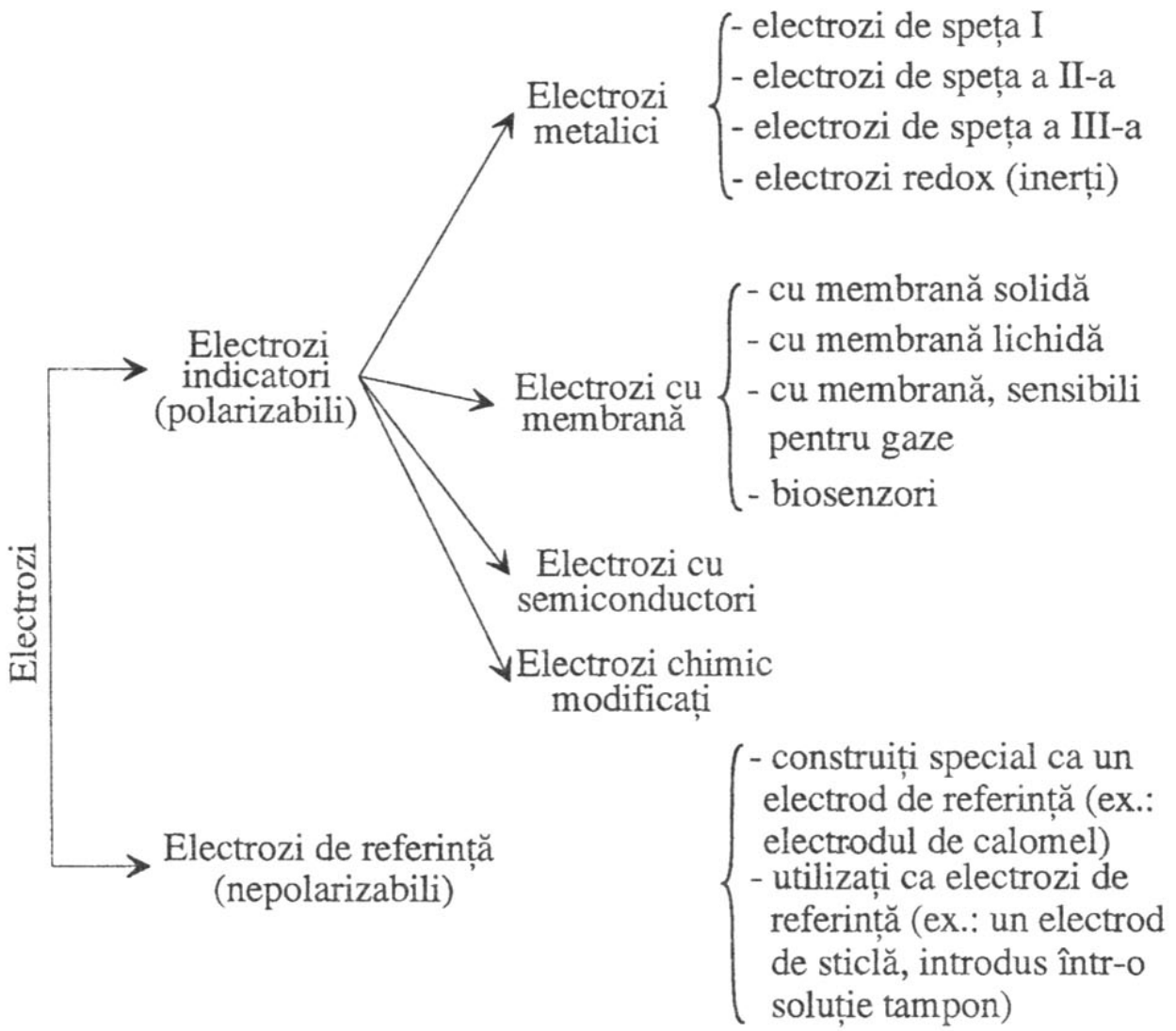
Cei mai utilizați electrozi sunt electrozii inerți și electrozii de referință. Electrozii inerți sunt construiți dintr-un material ce nu participă la reacțiile chimice sau electrochimice care au loc la suprafața lor. Electrozii inerți sunt utilizați drept contraelectrozi și, în cazul metodelor de neechilibru, ca electrozi indicatori. Electrozii inerți sunt construiți din mercur, platină, aur, grafit, și mai rar, argint și paladiu. Metalele nobile au avantajul că nu sunt atacate la trecerea curentului și domeniul potențialelor de lucru este limitat numai de natura electrolitului. În anumite condiții trebuie luată în considerare absorbția unor reactanți sau produși de reacție în structura electrodului. Acest fenomen apare în special în cazul gazelor. Electrozii de referință sunt electrozii de speța a II-a. Cei mai utilizați electrozi de referință sunt electrodul de calomel și cel de clorură de argint.

II. METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

II.1. Metode potențiometrice directe

Un elecrod este un conductor în care trecerea curentului electric se face prin intermediul electronilor, în contact cu un conductor ionic, care este un electrolit.

În schema de mai jos se prezintă o clasificare a electrozilor folosiți în potențiometrie.



Clasificarea electrozilor folosiți în metodele potențiometrice de analiză.

Reacția de electrod este un proces electrochimic în care are loc un transfer de sarcini la interfața dintre electrolit și electrod. Pot avea loc următoarele două tipuri de reacții:

a) electrodul acționează ca donor sau acceptor de electroni; în acest caz electrodul este inert sau pasiv (electrod redox);

b) electrodul acționează ca donor sau acceptor de ioni, în acest caz electrodul este activ.

II.1.1. Electrozi de speța I

Pentru acești electrozi potențialul de electrod depinde de variația activității unei specii oxidată sau redusă direct la suprafața electrodului. Activitatea altor specii din soluție este constantă, dar acest lucru nu este neapărat necesar.

Electrodul de speța I constă dintr-un metal (sub formă de fir sau plăcuță), în contact cu soluția ionilor săi, cum ar fi de exemplu electrodul de argint, reprezentat schematic Ag/Ag^+. Pentru un astfel de electrod, relația lui Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

va fi scrisă sub forma:

$$E = E_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+}$$

cu a =1.

a_{Ag} reprezintă activitatea speciei de concentrație fixă din echilibrul redox; a_{Ag^+} este activitatea ionilor de argint din soluție. Pentru ca relația lui Nernst să fie respectată este necesar ca reacției de electrod să nu i se suprapună alte reacții secundare. Metalul electrodului nu trebuie să reacționeze cu solventul, oxigenul dizolvat sau alte specii din soluție. Ionii metalului

trebuie să fie într-o singură stare de valență și nu trebuie să participe la echilibre de hidroliză, complexare, precipitare etc.

În anumite cazuri, electrozii redox sunt descriși ca fiind de speța I, atunci când potențialul redox depinde de variația activității a cel puțin unei specii, ca de exemplu în cazul electrozilor $Pt/H_{2(g)}/H^+$ și $Pt/I_3^-, I^-$.

În figura II.1. este prezentat electrodul de hidrogen.

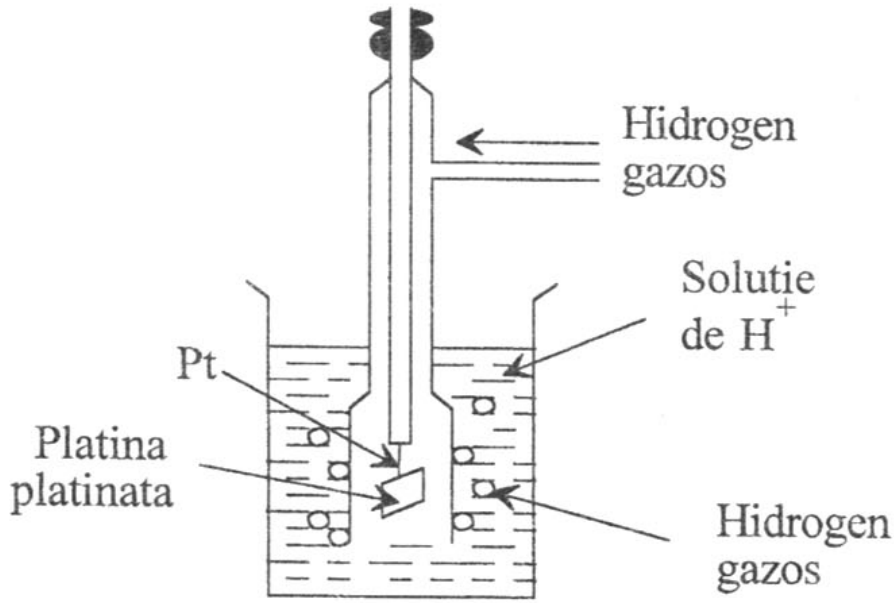


Fig. II.1. *Electrodul de hidrogen.*

Acesta constă dintr-o plăcuță de platină prevăzută cu un fir metalic pe care s-a depus un strat de platină spongioasă (negru de platină). Acest strat are rolul de a mări viteza de stabilire a echilibrului redox pe suprafața electrodului, datorită suprafeței mari de contact și activității catalitice a platinei. Plăcuța de platină se introduce într-o soluție care conține ioni de hidrogen și pe suprafața ei se barbotează hidrogen pur.

Reacția redox care are loc pe suprafața electrodului este reversibilă și poate fi scrisă astfel:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 \text{ (1 atm)}$$

Potențialul electrodului de hidrogen este dat de relația:

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

în care p_{H_2} reprezintă presiunea parțială a hidrogenului. E_H^0 este potențialul standard al electrodului de hidrogen și corespunde valorii potențialului pentru care activitatea ionilor de hidrogen din soluție este egală cu 1, iar presiunea parțială a hidrogenului gazos este 1 atm. Prin convenție, potențialulul standard al electrodului de hidrogen este considerat ca fiind egal cu zero. Ținând seana că $E_H^0 = 0$ și considerând că $p_{H_2} = 1$ atm, putem scrie:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Trecând la logaritmi zecimali și considerând că se lucrează la o temperatură de 25°C, obținem:

$$E_H = 0,059 \log a_{H^+} = -0,059 pH$$

Această relație ne arată că potențialul electrodului de hidrogen este funcție liniară de pH-ul soluției. Relația este valabilă pentru întreaga scară de pH. Electrodul de hidrogen este utilizat pentru determinarea precisă a pH-ului unor soluții. Totuși, utilizarea sa în acest scop este limitată, electrodul de hidrogen fiind folosit în special pentru determinarea pH-ului unor soluții etalon. Pentru determinări ale pH-ului unor soluții se folosesc electrozi de sticlă, mult mai ușor de utilizat în practică, decât electrodul de hidrogen.

La utilizarea electrodului de hidrogen, pentru determinarea pH-ului unor soluții, trebuie să ținem seama de o serie de factori, dintre care amintim:

– hidrogenul utilizat trebuie să fie foarte pur pentru ca presiunea sa parțială să fie egală cu o atmosferă. Urmele de oxigen eventual prezente, pot reacționa cu hidrogenul

pe suprafața cu proprietăți catalitice a electrodului, determinând o modificare a potențialului electrodului, ducând astfel la erori;

– trebuie făcute corecții asupra presiunii parțiale a hidrogenului, ținând seama de presiunea atmosferică în momentul măsurătorilor;

– trebuie făcute corecții asupra presiunii parțiale a hidrogenului, ținând seama de tensiunea de vapori a soluției. Presiunea parțială a hidrogenului gazos pH_2 este funcție de presiunea atmosferică p și de tensiunea de vapori a soluției p_s

$$p_{H_2} = p - p_S$$

– pe suprafața platinei, care are proprietăți catalitice, pot avea loc reacții între hidrogen și unii compuși prezenți în soluția al cărei pH îl determinăm, reacții ce pot conduce la modificări apreciabile ale compoziției soluției și ale potențialului electrodului.

Utilizarea în practică a electrodului de hidrogen este dificilă, acesta fiind folosit drept electrod de referință (potențialul electrodului normal de hidrogen fiind egal cu zero) și pentru determinarea pH-ului unor soluții etalon.

II.1.2. Electrozi de speța a II-a

Sunt acei electrozi pentru care relația între potențialul electrodului și activitatea speciilor determinate este indirectă. Speciile ale căror activități sunt măsurate sunt legate de speciile ionice implicate direct în reacția de electrod printr-un singur echilibru chimic.

Printre electrozii de speța a II-a, amintim electrodul de calomel și electrodul de clorură de argint, care pot fi reprezentate schematic astfel:

$$Hg/Hg_2Cl_2(s)/Cl^- \text{ și } Ag/AgCl(s)/Cl^-$$

Cei doi electrozi utilizați drept electrozi de referință, dar și ca senzori pentru determinarea ionilor de clorură. Echilibrul chimic implicat în funcționarea celor două tipuri de electrozi este cel corespunzător produsului de solubilitate pentru Hg_2Cl_2 și AgCl.

În primul caz, dacă reacția care determină potențialul de electrod este considerată a fi:

$$Hg_2Cl_{2\,(s)} + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- + 2Hg_{\,(s)}$$

vom putea scrie valoarea potențialului

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Hg} \cdot a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

$$E = E^0_{Hg/Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Se obține forma simplificată, deoarece Hg și Hg_2Cl_2 sunt prezenți sub formă de solide pure și astfel au activitatea egală cu unitatea.

Dacă se consideră că reacția ce determină potențialul de electrod este:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg$$

$$E = E^0_{Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

atunci este necesar a utiliza produsul de solubilitate al calomelului

$$K_S = a_{Hg_2^{2+}} \cdot \frac{a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

Înlocuind această valoare în ecuația Nernst, se obține:

$$E = E^0_{Hg/Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln K_S - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

Comparând această ecuație cu forma ecuației Nernst care conține produsul de solubilitate, se poate scrie:

$$E^0_{Hg/Hg_2Cl_2} = E^0_{Hg/Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln K_S$$

În figura II.2. se prezintă schema constructivă a unui electrod de calomel și a unui electrod de clorură de argint.

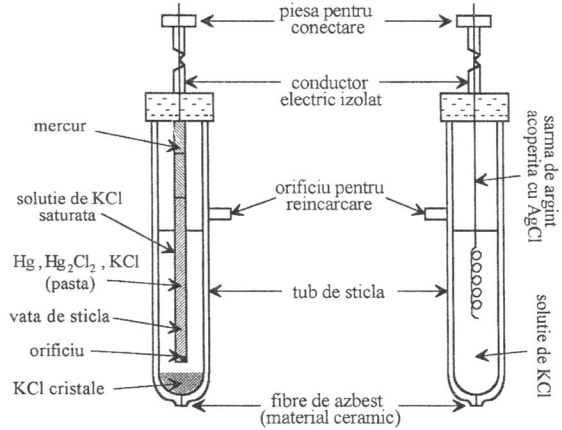


Fig. II.2. *Schema electrodului de calomel saturat și de clorură de argint.*

Electrozii de speța a II-a sunt utilizați pentru măsurarea constantelor de echilibru sau pentru a măsura concentrații ionice, în special anioni.

Concentrațiile ionilor Cl^- din interiorul electrozilor, date de concentrațiile soluțiilor de clorură de potasiu, sunt constante și potențialul fiecărui electrod (de calomel sau de clorură de argint) va fi constant, indiferent de compoziția soluției în care este imersat.

În cazul electrodului de calomel, concentrația este ușor de menținut prin adăugare de KCl în exces, soluția de clorură de potasiu fiind saturată. Acest tip de electrod se numește electrod saturat de calomel, prescurtat ESC și are potențialul 0,2445V la 25°C.

Potențialul unui electrod de clorură de argint având în interior o soluție 1 M de clorură de potasiu este de 0,2223 V la 25°C.

Electrozii de speța a II-a se pot realiza și prin înlocuirea compusului greu solubil, format de ionii elementului ce constituie electrodul, cu un complex solubil, suficient de stabil. În acest caz, potențialul electrodului depinde de concentrația ligandului ce formează complexul solubil. Pentru calcularea potențialului electrodului se aplică un raționament similar cu cel de mai sus, înlocuind produsul de solubilitate cu constanta de stabilitate a complexului.

II.1.3. Electrozi de speța a III-a

Sunt electrozi pentru care relația între potențialul electrodului și activitatea speciilor de analizat este indirectă. Activitatea speciilor pe care o măsurăm este corelată cu activitatea speciilor implicate direct în reacția de electrod prin intermediul a două sau mai multor echilibre chimice.

Un exemplu de electrod de speța a III-a este electrodul de Ca^{2+} $Ag/Ag_2C_2O_{4(S)}/CaC_2O_{4(S)}/Ca^{2+}$.

Cele două echilibre implicate sunt echilibrele de solubilitate ale oxalatului de argint și oxalatului de calciu, echilibre descrise de produsele de solubilitate ale celor doi compuși greu solubili. Electrodul răspunde la activitatea ionului de argint care depinde de activitatea ionului de oxalat prin intermediul produsului de

solubilitate al oxalatului de argint. Activitatea oxalatului depinde de activitatea ionilor de calciu, prin produsul de solubilitate al oxalatului de calciu:

$$E = E^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Ag^+}$$

$$K_{S,1(Ag_2C_2O_4)} = a^2_{Ag^+} \cdot a_{C_2O_4^{2-}}$$

$$K_{S,2(CaC_2O_4)} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{S,2}}{K_{S,1}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

Încorporarea constantelor produselor de solubilitate în valoarea potențialului formal $E^{0'}$ ne dă valoarea potențialului electrodului

$$E = E^{0\prime} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

Un alt exemplu de electrod de speța a III-a este electrodul de EDTA (acid etilendiaminotetraacetic, notat H_4Y), ce răspunde la ionii metalici Hg/HgY^{2-}, MY^{2-}, M^{2+}, în care ambele echilibre implicate sunt de complexare,

$$M^{2+} + Y^{2-} \rightleftarrows MY^{2-}$$

$$\text{și } Y^{4-} + Hg^{2+} \rightleftarrows HgY^{2-}$$

Cuplul redox care determină potențialul este Hg/Hg^{2+}. Ionul M^{2+} poate fi Zn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+} sau amestecuri ai acestora. Y^{4-} este anionul pentru EDTA.

II.1.4. Electrozi redox

Un electrod redox este constituit dintr-un fir sau plăcuță dintr-un material inert, cum ar fi platina, iridiul, aurul, introdus în soluția de analizat. Potențialul unui astfel de electrod este potențialul redox de echilibru pentru toate cuplurile redox prezente în soluția respectivă, în condițiile specifice acesteia (în prezența unor agenți oxidanți).

Pentru ca un electrod dintr-un metal nobil, ce este introdus în soluția unui cuplu redox, să răspundă corect la concentrațiile speciilor din soluție, deci pentru ca potențialul său să depindă de concentrațiile de echilibru ale acestor specii, este necesar ca schimbul de electroni la suprafața electrodului să decurgă cu viteză mare. Cele mai multe reacții redox sunt rapide. O reacție cu schimb de electroni cu viteză mică, care determină stabilirea cu viteză mică a echilibrului, va avea ca efect o modificare continuă a potențialului în timp.

O altă problemă ce poate să apară este cea a potențialelor mixte, care rezultă atunci când în soluție sunt prezente mai multe cupluri redox și nu s-a atins echilibrul între acestea, ceea ce va determina o continuă modificare a potențialului electrodului în timp.

Un exemplu de electrod redox este un fir de platină introdus într-o soluție care conține ioni Fe^{2+} și Fe^{3+}. Potențialul său depinde de potențialul standard al cuplului Fe^{2+}/Fe^{3+} și activitățile $a_{Fe^{2+}}$ și $a_{Fe^{2+}}$, conform relației lui Nernst.

II.1.5. Electrozi cu membrană

Electrozii cu membrană pot fi clasificați în două mari categorii:

a) electrozi cu membrană, al căror potențial depinde de concentrația unor specii ionice. Mai sunt denumiți electrozi ion-selectivi sau electrozi pX; termenul de pX derivă de la modul în care sunt prezentate datele furnizate de acești electrozi și anume:

$$-\log[X] = pX,$$

unde X este o specie oarecare de analizat, de exemplu, pH, pCa, pCl etc.

b) electrozi cu membrană folosiți pentru determinarea unor specii moleculare, cum ar fi: dioxidul de carbon, acidul cianhidric, ureea; din această categorie fac parte electrozii pentru gaze și electrozii enzimatici.

O altă clasificare a electrozilor cu membrană este și următoarea:

1) Electrozi ion volativi:

A) cu membrană cristalină:

– monocristal, de exemplu, LaF_3, pentru determinarea F^-;

– policristalină sau amestec de substanțe cristalizate, de exemplu Ag_2S pentru determinarea Ag^+ și S^{2-};

B) cu membrane necristaline:

– sticle; de exemplu, sticle silicatice, pentru determinarea ionilor de hidrogen (H^+);

– lichide; de exemplu, schimbători de ioni lichizi pentru determinarea Ca^{2+};

– lichide imobilizate într-un polimer rigid; de exemplu într-o matrice de policlorură de vinil, pentru determinarea Ca^{2+} și NO_3^-;

2) Electrozi selectivi pentru molecule:

A) electrozi sensibili pentru gaze: de exemplu, cu membrana hidrofobe, pentru determinarea CO_2, NH_3, HCN etc.

B) biosenzori: electrozi enzimatici și bacterieni, prezintă o membrană care are încorporate enzime sau bacterii; de exemplu, o membrană care conține urează pentru determinarea ureei în sânge.

Membrana utilizată la construcția unui electrod ion-selectiv trebuie să prezinte o serie de proprietăți, dintre care menționăm:

– solubilitatea redusă; solubilitatea membranei în soluția de analizat (de obicei apoasă) trebuie să fie practic zero;

– conductibilitatea electrică; o membrană trebuie să prezinte conductibilitate electrică, chiar dacă aceasta este foarte mică. Rezistența electrică a unor astfel de membrane poate fi foarte mare, de peste 100 MΩ. Conductibilitatea electrică în membrane se realizează prin migrarea ionilor.

– selectivitate; este necesar ca membrana să aibă proprietatea de a lega selectiv ionii de analizat. Aceste legături pot apare datorită: unui schimb ionic, cristalizării sau complexării.

Aspecte generale ale metodelor potențiometrice directe

Determinarea concentrației unor ioni sau a unor molecule prin efectuarea de măsurători potențiometrice este rapidă și simplă, bazându-se pe compararea potențialului unui electrod indicator, introdus în soluția de analizat, cu potențialul său atunci când este introdus în una sau mai multe soluții standard ale speciei de analizat. Deoarece se presupune că răspunsul electrodului este selectiv pentru specia de analizat, nu sunt necesare etape de separare preliminare.

Măsurătorile potențiometrice sunt ușor adaptabile la determinarea continuă și automată a activității unor ioni.

Un dezavantaj al măsurătorilor potențiometrice directe este existența unor potențiale de joncțiune lichidă, în punctul de contact dintre soluția de analizat și electrodul de referință. De cele mai multe ori, acest potențial de joncțiune este neglijat, totuși existența sa limitează exactitatea măsurătorilor potențiometrice directe.

Un alt dezavantaj al măsurătorilor potențiometrice directe îl constituie faptul că răspunsul electrozilor indicatori este influențat și de alte specii prezente în proba de analizat, de fapt neexistând un electrod 100% selectiv pentru o anumită specie.

Pentru a reduce la minimum erorile în cazul efectuării de măsurători directe cu electrozi ion-selectivi, este necesar să cunoaștem coeficienții de selectivitate la determinarea speciei de analizat în prezența altor specii, și, de asemenea, ca speciile interferente să fie în concentrații suficient de mici, astfel încât erorile să nu depășească o anumită limită admisă.

Pentru a efectua o determinare potențiometrică directă, în proba de analizat se introduce un electrod indicator, adecvat pentru specia de analizat și un electrod de referință, și se măsoară diferența de potențial dintre aceștia. Această diferență de potențial corespunde forței electromotoare a celulei electrochimice formate. Măsurătorile se fac pentru o valoare practic egală cu zero a curentului care circulă prin celulă.

Electrodul indicator, în special în cazul determinărilor de pH, trebuie să fie cel recomandat de producătorul pH-metrului, astfel încât să putem efectua o citire directă a valorilor de pH pe scala instrumentului de măsură. Diferența de potențial dintre cei doi electrozi inversați în soluția de analizat poate fi corelată cu activitatea speciei de analizat, M^{n+}, folosind relația lui Nernst:

$$E_{celulă} = K + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

În valoarea K intră toate mărimile constante, caracteristice celulei electrochimice formate și anume potențialele standard ale electrodului indicator și de referință, precum și valorile potențialelor de joncțiune lichidă (atunci când este prezentă o joncțiune).

Deoarece pentru o determinare analitică ne interesează concentrația unei specii și mai puțin activitatea sa, relația de mai sus poate fi scrisă luând în considerare coeficientul de activitate al speciei M^{n+}:

$$E_{celulă} = K + \frac{RT}{nF} \ln\left(\gamma_{M^{n+}} \cdot C_{M^{n+}}\right)$$

unde $C_{M^{n+}}$ este concentrația molară a speciei M^{n+}.

Dacă soluției de analizat i se adaugă un electrolit inert în concentrație mult mai mare decât a speciei de analizat (de 50-100 de ori), atunci coeficientul de activitate $\gamma_{M^{n+}}$ va fi constant pentru toată gama de concentrații a speciei M^{n+}, iar relația de mai sus, poate fi scrisă astfel:

$$E_{celulă} = K' + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}}$$

unde K' conține acum și mărimea constantă $\frac{RT}{nF} \ln \gamma_{M^{n+}}$

Trecând la logaritmi zecimali și considerând că se lucrează la 25°C, vom obține:

$$E_{celulă} = K' + \frac{0,059}{n} \log C_{M^{n+}} = K' - \frac{0,059}{n} pM^{n+}$$

Cu ajutorul acestei ecuații, se poate trasa o dreaptă de calibrare reprezentând $E_{celulă} = f(\log C_{M^{n+}})$. Panta dreptei va fi egală cu $\frac{0,059}{n}$ și reprezintă răspunsul electrodului în volți pe decada de concentrație a speciei de analizat. Se obțin drepte de calibrare cu această valoare a pantei, numai dacă răspunsul electrodului respectă relația lui Nernst. La valori foarte mici sau foarte mari ale concentrației de analizat, răspunsul unui electrod nu respectă relația lui Nernst, existând numai un domeniu de concentrații pentru care această relație se respectă. În cazul anumitor electrozi, relația lui Nernst nu este respectată pentru nici o valoare a concentrației speciei de analizat. Totuși, acești

electrozi pot fi utilizați pentru efectuarea de măsurători după o prealabilă calibrare.

Determinarea potențiometrică a pH-ului cu electrodul de sticlă

Sistemul electrod de sticlă/electrod de calomel poate fi utilizat cu rezultate bune pentru determinarea pH-ului într-o mare varietate de condiții. Electrodul poate fi utilizat în soluții conținând oxidanți puternici, reducători, proteine sau gaze. Poate fi determinat pH-ul unor soluții vâscoase sau chiar semisolide.

S-au fabricat electrozi de dimensiuni mici pentru determinări într-o picătură de soluție. S-au realizat microelectrozi de sticlă, care permit măsurarea pH-ului în interiorul celulelor vii și electrozi de sticlă de dimensiuni mici ce pot fi înghițiți pentru a măsura aciditatea conținutului stomacului (electrodul de calomel fiind introdus în gură).

În prezent se utilizează electrozi combinați, ce conțin electrodul de sticlă și electrodul de calomel într-un singur corp.

Erorile care pot apărea la determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă sunt următoarele:

a) Eroarea alcalină la electrozii de sticlă obișnuiți această eroare apare pentru valori de pH mai mari de 11-12. Se explică prin faptul că membrana electrodului devine sensibilă la ionii metalelor alcaline.

b) Eroarea acidă; la valori mici de pH (mai mici de 0,5), valorile de pH măsurate sunt mai mari decât cele reale.

c) Deshidratarea membranei; poate determina răspunsuri eronate.

d) Erori în soluții neutre netamponate; echilibrul între suprafața membranei și soluție este realizat lent în soluții aproximativ neutre cu capacitate de tamponare mică.

Timpul necesar poate fi de ordinul mai multor minute. Pentru astfel de determinări este utilă agitarea soluțiilor.

e) Variații în mărimea potențialului de joncțiune; acestea vor introduce o eroare în măsurarea pH-ului de cel puțin 0,01 unități de pH; în multe cazuri este posibil să se măsoare diferențe de pH între soluții similare sau variații de pH pentru aceeași soluție de ordinul a 0,001 unități de pH. Scala unor pH-metre este gradată pentru valori de pH mai mici de 0,01 unități.

f) Erori în pH-ul soluției tampon standard folosită la etalonarea pH-metrului. Determinarea pH-ului soluției tampon standard folosită la etalonarea pH-metrelor se face cu o anumită eroare, chiar în condițiile în care se lucrează foarte atent. Această eroare este de ordinul 0,01 unități de pH. Rezultă că nici pH-ul soluției de analizat nu se poate măsura cu o precizie mai mare. De asemenea, pH-ul soluției tampon folosită pentru etalonare se poate modifica în timp, datorită acțiunii bacteriilor asupra componenților organici ai tamponului utilizat.

Definiția operațională a pH-ului

pH-ul unei soluții apoase este definit într-un mod operațional pe baza convenției Bates-Guggenheim astfel:

$$pH_X = pH_S + \frac{\left(E_X - E_S\right)F}{2,303RT}$$

unde pH_x este pH-ul soluției de analizat și pH_s este pH-ul soluției standard de pH; E_x și E_s sunt forțele electromotoare ale celulelor electrochimice reprezentate mai jos:

Pt/H_2 (1 atm) / soluție X / $(E_j)_X$ / $KCl_{(sat)}$ / electrod de referință; (celula X)

Pt/H_2 (1 atm) / soluție S / $(E_j)_S$ / $KCl_{(sat)}$ / electrod de referință; (celula S).

Pentru determinarea pH-ului unei soluții este necesar să cunoaștem pH-ul unei soluții standard.

Tabelul II.1.

Soluții standard de pH recomandate de N.B.S.

Soluția tampon	pH-ul la 25 °C
Soluție saturată de tartrat acid de potasiu	3,557
Ftalat acid de potasiu 0,05M	4,008
KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M	6,865
Borax 0,01M	9,180
$NaHCO_3$ 0,025M + Na_2CO_3 0,025M	10,012

Determinarea pH-ului unor soluții standard de pH se face prin măsurarea forței electromotoare a unei celule electrochimice fără joncțiune de tipul:

$$Pt/H_2(1\ atm)\ /\ Soluție\ S,\ KCl\ (M)\ /\ AgCl/Ag.$$

În soluția S (soluție standard de pH) se introduce KCl pentru a face să funcționeze electrodul de referință Ag/AgCl.

Forța electromotoare a celulei va fi dată de relația:

$$E = E^0_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$$

mai departe se poate scrie:

$$-\log a_{H^+} = \frac{\left(E - E^0_{Ag/AgCl}\right) \cdot F}{RT} + \log m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-}$$

Toate mărimile conținute în termenul din dreapta al ecuației de mai sus sunt cunoscute sau accesibile experimental (cu excepția coeficientului de activitate γ_{Cl^-}). Valoarea γ_{Cl^-} poate fi calculată pe baza relației Debye-Huckel:

$$-\log \gamma_{Cl^-} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0\sqrt{\mu}}$$

unde μ este tăria ionică, care trebuie să aibă o valoare mai mică de 0,1; A și B sunt parametrii ecuației Debye-Huckel, iar a_i^0 este

un parametru dimensional al ionului. Notăm termenii cunoscuți sau accesibili experimental din membrul din dreapta cu pwH. Vom putea scrie:

$$pH = pwH + \log \gamma_{Cl^-}$$

Deoarece relația Debye-Huckel este valabilă numai pentru soluții foarte diluate, pentru a calcula cât mai corect coeficientul de activitate γ_{Cl^-}, se fac o serie de măsurători ale termenului pwH, pentru diferite concentrații, din ce în ce mai mici, ale clorurii de potasiu. Valorile obținute sunt reprezentate grafic în funcție de concentrația de clorură de potasiu.

Se face apoi o extrapolare la o valoare egală cu zero a concentrației acesteia, determinându-se valoarea pwH^0.

Cu ajutorul relației Debye-Huckel se calculează valoarea coeficientului de activitate $\gamma^0_{Cl^-}$, la o concentrație egală cu zero a clorurii de potasiu, obținându-se valoarea γ_{Cl^-}; pH_s va fi dat de relația:

$$pH_S = pwH^0 + \log \gamma^0_{Cl^-}$$

Erorile ce apar în calcularea coeficientului de activitate γ_{Cl^-} pot determina o eroare la determinarea pH-ului soluției etalon de 0,01 unități de pH.

O altă sursă de erori o constituie potențialele de joncțiune lichidă $(E_j)_x$ și $(E_j)_s$, care ar trebui să aibă valori egale pentru cele două celule electrochimice, X și S. Pentru ca $(E_j)_x$ să fie egal cu $(E_j)_s$ ar trebui ca structura fizică și chimică a joncțiunii lichide pentru cele două celule să fie identică. Aceasta nu se poate realiza întrucât cele două soluții au compoziții diferite, iar soluția X are o compoziție necunoscută. Prin măsurătoarea pe care o efectuăm ne propunem și determinarea activității ionilor H^+ în soluția X, iar ionii de hidrogen au o contribuție importantă la mărimea potențialelor de joncțiune.

Potențialele de joncțiune lichidă introduc o eroare în determinarea pH-ului unei soluții prin metoda operațională, de ordinul 0,01 unități de pH.

Determinarea pH-ului unei soluții prin metoda operațională se face cu o precizie de maximum ±0,02 unități de pH, cele două surse de erori fiind imprecizia în determinarea pH-ului soluției standard și existența potențialelor de joncțiune.

pH-metrul este un instrument ce aparține unei clase de voltmetre electronice, care permit măsurarea potențialului (forței electromotoare) unor celule electrochimice cu rezistență electrică foarte mare chiar de ordinul a sute de MΩ, rezistență ce este caracteristică electrozilor de sticlă. Rezistența mare a electrodului de sticlă este dată de membrana acestuia.

Instrumentele folosite la efectuarea de măsurători cu electrozi ion-selectivi poartă numele de pX-metre, X fiind specia de determinat. Anumiți electrozi ion-selectivi, în special cei cu membrană lichidă, pot prezenta rezistență electrică mare. Efectuarea de determinări cu astfel de electrozi se face utilizând fie un pX-metru, fie un pH-metru.

Prin pH-metru se înțelege un instrument pentru efectuarea de măsurători potențiometrice.

Considerăm definiția operațională a pH-ului:

$$pH\,(S_2) = pH\,(S_1) + \frac{\left(E_{S_2} - E_{S_1}\right)F}{T \cdot 2,303R} = pH\,(S_1) + \frac{\left(E_{S_2} - E_{S_1}\right) \cdot K}{T}$$

deoarece termenul F/(2,303·R) este constant, el putând fi înlocuit cu valoarea K.

Pentru calibrarea unui pH-metru se efectuează mai întâi, de la un buton special al aparatului, un reglaj al temperaturii, care se aduce la valoarea temperaturii soluțiilor tampon folosite.

Această operație se face și automat, introducând în soluție, o dată cu electrozii, un senzor de temperatură cuplat la pH-metru.

În figura II.3 se prezintă schematic modul în care este calibrat un pH-metru, folosind două soluții tampon de pH, S_1 și S_2.

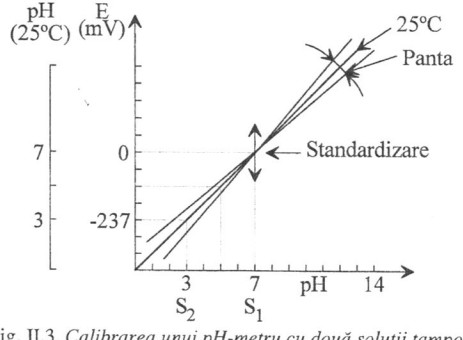


Fig. II.3. *Calibrarea unui pH-metru cu două soluții tampon.*

Electrodul de sticlă și electrodul de referință se introduc în prima soluție tampon etalon. În cazul pH-metrelor moderne, prevăzute cu electrozi de sticlă adecvați, valoarea pH-ului acestei soluții este de 7 și corespunde unei valori egală cu zero a potențialului măsurat. Dacă valoarea potențialului indicat pe scala instrumentului nu este zero, se reglează la această valoare de la un buton special al aparatului.

Electrozii se introduc apoi în a doua soluție tampon, S_2, cu caracter acid sau bazic (în funcție de pH-ul probei de analizat). De la un buton special al aparatului se reglează valoarea de pH indicată pe scala instrumentului de măsură la valoarea pH-ului soluției tampon. Prin acționarea butonului respectiv s-a efectuat o rotire a dreptei de calibrare în jurul punctului zero al potențialului, modificându-se panta acesteia. Cu această reglare,

constanta K/T a fost ajustată la temperatura celor două soluții tampon, care este de 25^0 C.

În caz ideal, valoarea K trebuie să fie egală cu F/(2,303·R), dar cei mai mulți electrozi indicatori nu au o comportare riguros nernstiană. Butonul instrumentului pentru controlul temperaturii modifică panta de răspuns a electrodului, astfel încât aceasta să fie adecvată temperaturii între 0 și 100^0C. După efectuarea calibrării, pH-metrul poate fi utilizat la determinarea pH-ului unor soluții, prin citirea pH-ului pe scala instrumentului de măsură.

II.2. Titrări potențiometrice cu un electrod polarizat. Potențiometrie directă. Determinări de pM, respectiv de pH

În potențiometria directă, concentrațiile se determină printr-o singură măsurare a forței electromotoare, calculul bazându-se pe ecuația lui Nernst. Pentru a determina concentrația unei singure specii, toți ceilalți parametri ai sistemului trebuie menținuți la valoare constantă și cunoscută. Concentrația ionilor de Ag^+ se poate determina măsurând forța electromotoare a pilei galvanice:

$$(-)\ Hg\ /\ Hg_2Cl_2\ /\ KCl_{(sat)}\ \|\ Ag^+\ (x\ moli)\ /\ Ag\ (+)$$

exprimată prin ecuația:

$$E_X = E^0_{Ag} - E_{calomel} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+}$$

E^0_{Ag} și $E_{calomel}$ fiind bine cunoscute, $[Ag^+]$ se poate calcula.

Măsurătorile de acest gen au o precizie redusă (>1%), datorită erorilor cauzate de:

a) apariția potențialului de difuziune (joncțiune) la limita de separare a celor doi electroizi;

b) necunoașterea valorii exacte a coeficienților de activitate.

Dintre metodele potențiometrice directe, cea mai mare importanță practică o are determinarea potențiometrică a pH-ului. Ea se bazează pe măsurarea forței electromotoare a unei pile galvanice care conține un electrod indicator pentru ionii de H^+ și un electrod de referință. Ca electrod indicator se utilizează electrodul de sticlă, determinând forța electromotoare a pilei galvanice.

Forța electromotoare a pilei determinată experimental la 25^0C se poate reda prin ecuația:

$$E = \varepsilon + 0,05915pH$$

unde constanta ε reprezintă suma potențialelor $E_{ref}+E_j$ (E_j-potențialul de joncțiune). Valoarea constantei se determină prin măsurarea forței electromotoare a pilei în care soluția de cercetat este înlocuită pe rând cu o serie de soluții tampon standard cu pH bine cunoscut (determinat cu electrodul de hidrogen). pH-ul necunoscut se calculează folosind ecuația următoare:

$$pH = \frac{E - \varepsilon}{0,05915}$$

La pH-metrele electronice, pH-ul se poate citi direct la instrumentul indicator. Scara acestuia trebuie verificată din când în când ce soluții etalon. Astfel, pH-ul determinat nu corespunde riguros nici definiției corecte a scării pH dată de ecuația:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log f_{H^+} \cdot [H^+]$$

Valoarea lui E determinată experimental include și potențialul de joncțiune, necunoscut; deci, determinarea activității unei specii ionice este imposibilă.

O scară convențională de pH presupune că: a) ε este independent de pH și nu variază în cursul determinărilor; b) activitatea ionilor de hidrogen este egală cu produsul $f \cdot [H^+]$.

În condiții obișnuite, ε este constant la ±1mV sau mai bine, ceea ce corespunde unei incertitudini de ±0,02 unități de pH, eventual mai puțin. Exprimarea valorii experimentale a pH-ului, cu o precizie mai mare de 0,01 unități nu este motivată.

pH-ul determinat cu un electrod de hidrogen la t ^{0}C este dat de expresia:

$$pH = \frac{E - E_{ref}}{0,0581 + 0,0002(t - 20)}$$

E_{ref} reprezintă potențialul electrodului de referință față de electrodul normal de hidrogen (de obicei electrodul de calomel) și se ia din tabele. Ecuația de mai sus este valabilă dacă presiunea hidrogenului este de 760 torr. La determinări de mare precizie se ia în considerare presiunea parțială reală a hidrogenului, ținând cont de presiunea barometrică (redusă, b_0). Influența acestor parametri se poate exprima în forma unui termen de corecție dat de ecuația:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_0 - p_0}{760}$$

care se adună algebric la potențialul electrodului de hidrogen. Astfel, vom avea $pH = \frac{E + \Delta E - E_{ref}}{0,0581 + 0,0002(t - 20)}$.

Schema de principiu a unui pH-metru modern cu citire directă este redată în figura următoare. Forța electromotoare a pilei galvanice (B) este transformată în tensiune alternativă, apoi amplificată și redresată. Această tensiune este indicată de instrumentul de măsură.

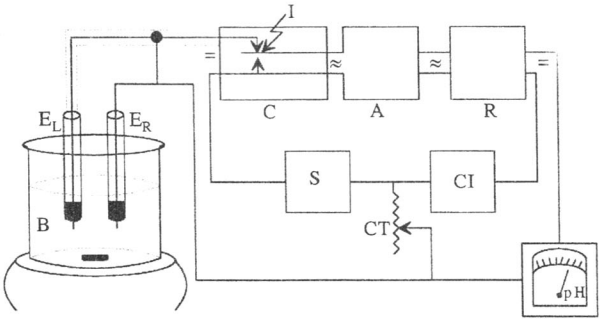


Fig. II.4. *Schema de principiu a unui pH-metru electronic.*
E_L – electrodul de lucru; E_R – electrodul de referință; I - întrerupător;
C - convertizor (= → ~); A - amplificator; R - rectificator (= → ~);
S - etalon; C.I. - conexiune inversă; C.T. - compensator de temperatură.

Caracteristici generale ale titrărilor potențiometrice

Reacția de titrare dintre substanța A și titrantul B reprezentată prin ecuția generală:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

poate fi indicată pe cale potențiometrică dacă se îndeplinesc următoarele condiții: reacția are loc strict după ecuația stoechiometrică fără ramificări, echilibrul se stabilește rapid, practic este complet deplasat spre dreapta și există totodată un electrod indicator potrivit. Această ultimă condiție presupune că reacția de titrare trebuie să fie legată direct sau indirect de un sistem redox reversibil, care sigură ca potențialul electrodului indicator să se stabilească rapid și să urmeze variațiile de concentrații din cursul titrării. Există electrozi indicatori potriviți pentru toate genurile de titrări, astfel că se pot indica potențiometric toate categoriile de determinări volumetrice, titrări acido-bazice, redox, de precipitare, prin formare de

complecși. Titrările potențiometrice sunt utilizate deoarece permit sesizarea punctului de echivalență al reacțiilor de titrare și pentru că permit urmărirea concentrațiilor reactanților din cursul titrării, oferind posibilitatea de a studia mersul întregii reacții. Potențiometria este utilizată ca metodă de lucru dacă se studiază o nouă reacție de titrare sau un nou indicator de culoare; proprietățile acestora se stabilesc prin studii potențiometrice.

Titrările potențiometrice necesită aparatură simplă, iar curbele de titrare se pot interpreta ușor.

Curbe de titrare;metode de stabilire a punctului de echivalență

Curba de titrare potențiometrică este graficul E=f(V), adică a potențialului de electrod indicator E în funcție de volumul V de titrant adăugat. Potențialul electrodului indicator variind liniar cu logaritmul concentrației, curbele de titrare potențiometrică vor fi curbe logaritmice cu punct de inflexiune. Dacă reacția de titrare este simetrică, și electrodul indicator este reversibil, curba de titrare obținută va fi simetrică, iar valoarea maximă a raportului $\Delta E/\Delta V$ va coincide cu punctul de echivalență. Dacă reacția de titrate nu este simetrică, valoarea maximă a raportului nu coincide cu punctul de echivalență. Diferența este mică și în practică se neglijează. Dacă reacția de electrod este reversibilă, eroarea se poate calcula. Dacă electrodul este ireversibil, eroarea se stabilește experimental.

Variația potențialului în cursul titrării se calculează pe baza ecuației lui Nernst, considerând variația concentrației ionului pe care îl titrăm.

Punctul de echivalență se stabilește cu una din metodele următoare:

a) *Metode grafice*; reprezentăm grafic potențialul electrodului în funcție de volumul de titrant adăugat și

stabilirea volumului care corespunde pantei maxime a curbei. Locul pantei maxime se poate sesiza mai ușor pe curbe derivate. Volumul astfel stabilit corespunde exact volumului punctului de echivalență, numai în cazul titrărilor simetrice.

b) *Metoda prin calcul*; dacă în apropierea punctului de echivalență, titrantul se adaugă în cantități egale (ΔV), volumul de echivalență V_e, corespunzător valorii maxime a raportului $\Delta E/\Delta V$, se poate calcula pornind de la considerentul că acestei valori îi corespunde o valoare a raportului $\Delta^2E/\Delta V^2$ egală cu zero.

Acest procedeu presupune simetria curbei de titrare față de punctul de inflexiune.

Exactitatea lui V_e obținut, depinde și de mărimea adaosului ΔV de titrant, care, la rândul său, depinde de panta curbei de titrare în vecinătatea punctului de echivalență. Cu cât panta este mai abruptă, cu atât ΔV poate să fie mai mic. Valoarea optimă a lui ΔV este determinată și de considerente practice: pe de o parte trebuie să fie suficient de mare pentru a cauza o variație de potențial (ΔE), semnificativă, pe de altă parte nu este util să fie mai mică decât o picătură ($\approx$0,03ml).

După metoda Liteanu, se procedează la liniarizarea curbei logaritmice de titrare și volumul de echivalență se calculează din intersecția celor două drepte astfel obținute. Parametrii din ecuația dreptelor (ordonata la origine și panta) se calculează statistic, prin metoda celor mai mici pătrate, astfel că în calcule se utilizează dreptele cele mai probabile.

c) Titrarea până la potențialul de echivalență; titrarea se oprește în momentul atingerii punctului de echivalență, iar volumul de titrant corespunzător se citește direct pe biuretă; metoda este foarte rapidă, deoarece nu necesită construirea de grafice sau efectuarea de calcule.

Când valoarea numerică a potențialului de echivalență este cunoscută, se aplică metoda de anticipare a punctului de echivalență. Potențiometrul se fixează la valoarea potențialului corespunzăror punctului de echivalență al titrării și se titrează până când instrumentul de zero nu deviază. Principiul anticipării punctului de echivalență este utilizat la construirea aparatelor de titrare automată.

Dacă valoarea numerică a potențialului de echivalență nu se cunoaște dinainte, pentru indicarea titrării se aplică metoda Pinkhof-Treadwell care constă în următoarele: doi electrozi identici sunt așezați în două pahare: unul conține soluția de cercetat, iar celălalt o soluție a cărei compoziție este identică cu compoziția soluției de cercetat la punctul de echivalență. Forța electromotoare a pilei va fi nulă la punctul de echivalență.

Procedeele de determinare diferențială se bazează pe urmărirea directă a raportului $\Delta E/\Delta V$ în funcție de volumul V de titrant adăugat. După metoda lui C_{ox}, în acest scop se utilizează două probe egale din soluția de titrat așezate în două pahare care conțin câte un electrod indicator de același fel. Paharele se leagă printr-un sifon electrolitic și într-unul se adaugă 0,1 sau 0,2 ml de titrant. Apoi se titrează ambele pahare folosind două biurete și adaosuri egale de titrant. În fiecare moment, titrarea dintr-un pahar va fi puțin întârziată față de celălalt și între cei doi electrozi identici va apărea o diferență de potențial care va fi

maximă în punctul de echivalență. Titrarea se poate realiza și cu un singur pahar și o singură probă, cu doi electrozi identici, dintre care unul este "frânat". În montajul de mai jos, titrarea porțiunii de soluție din tubul de sticlă (R) rămâne în urmă față de celălalt electrod. După fiecare adăugare de titrant și citire a forței electromotoare, soluție din tub se omogenizează cu restul (prin presarea parei de cauciuc M).

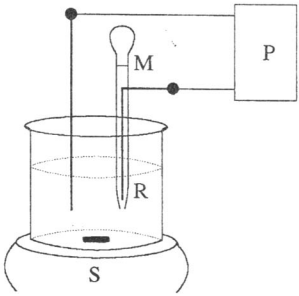


Fig. II.5. *Aparat pentru titrare diferențială.*
R - tub de sticlă cu electrod;
M - pară de cauciuc; P - potențiometru;
S- agitator elctromagnetic.

Metoda este avantajoasă, deoarece aparatura este simplă. Precizia nu este mai mare decât a celorlalte metode potențiometrice, metoda de titrare până la potențialul de echivalență fiind mai rapidă.

Titratoare potențiometrice automate

Se obțin rezultate bune efectuând titrările potențiometrice manual. Montajul este foarte simplu. În proba de analizat se introduc electrodul indicator și electrodul de referință, electrozi care sunt conectați la un pH-metru (sau milivoltmetru). Soluția de titrant se introduce în porțiuni mici, cu o biuretă. Cu ajutorul unui agitator se asigură o amestecare adecvată a probei de analizat, după fiecare adăugare a soluției de titrat. Valorile de potențial indicate de instrumentul de măsură sunt reprezentate în

funcție de volumul de titrant, obținându-se curba de titrare din care se determină punctul de echivalență. Marele dezavantaj al acestei metode de efectuare a titrării potențiometrice constă în faptul că este laborioasă.

Cu ajutorul titratoarelor automate se reduce foarte mult timpul necesar unui operator uman pentru efectuarea determinărilor, iar acestea se pot face utilizând volume mai mici din proba de analizat.

Pentru introducerea automată a titrantului se folosește o seringă calibrată, al cărui piston este acționat de un șurub micrometric pus în mișcare de un motor. Titrantul se poate adăuga continuu sau în volume mici (1 µl).

În proba de analizat se introduc electrodul indicator și electrodul de referință. Soluția este agitată, iar temperatura acesteia este măsurată cu ajutorul unui termocuplu. Procesul de titrare este controlat de un calculator, care prelucrează datele obținute. Curba de titrare apare pe un ecran video punct cu punct, pe măsură ce procesul de titrare avansează. Se obțin apoi derivatele de ordinul unu sau doi ale curbei de titrare.

În figura de mai jos se prezintă schema unui titrator automat.

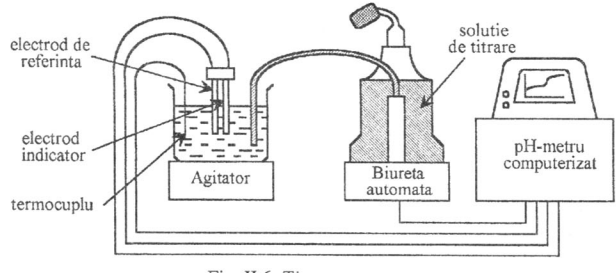


Fig. II.6. *Titrator automat.*

În apropierea punctelor de echivalență, deci atunci când panta curbei se modifică apreciabil, viteza de titrare scade în mod automat, astfel încât să se poată atinge echilibrul la suprafața electrodului indicator. Curbele de titrare afișate pe ecran pot fi obținute sub formă grafică pe hârtie, cu ajutorul unui ploter.

Titratoarele automate sunt prevăzute în unele cazuri cu un schimbător automat de probe. După efectuarea unei titrări soluția din vasul de titrat este golită, vasul și electrozii sunt spălați, în vasul de titrare se introduce un volum măsurat din noua probă de analizat și apoi începe titrarea. Toate aceste operații se fac în mod automat. Datele obținute, memorate de un calculator, sunt prelucrate, iar rezultatele pot fi date sub forma unor tabele, de către o imprimantă.

II.3. Titrări potențiometrice cu doi electrozi polarizați (bipotențiometrie)

Potențialul electrodului indicator de platină se stabilește lent în prezența sistemelor redox ireversibile (de exemplu: $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$), ceea ce prelungește mult titrarea unor asemenea sisteme. Perioadele lungi de așteptare pot fi reduse dacă prin sistem se trece un curent slab de electroliză de câțiva microamperi (2-10 μA), ceea ce mărește viteza proceselor de electrod și deci a titrării. Sub acțiunea curentului se polarizează diferit, în funcție de natura lor și de condițiile experimentale. Lucrând cu un electrod indicator și unul de referință se va polariza numai electrodul indicator (metoda cu un electrod polarizat), iar dacă lucrăm cu doi electrozi indicatori identici, se vor polariza ambii (metoda cu doi electrozi polarizați) sau bipotențiometrie. În cursul titrării se determină

diferența de potențial între cei doi electrozi, în funcție de volumele de titrant adăugat. Tehnica se numește titrare bipotențiometrică.

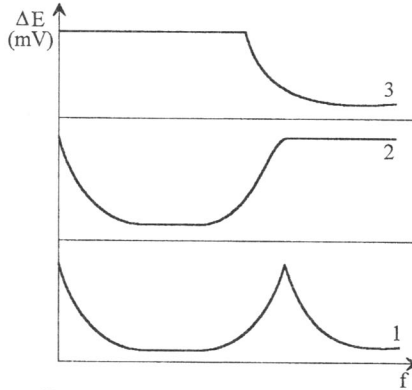


Fig. II.7. *Curba de titrare potențiometrică.*
1 - ambele sisteme sunt reversibile; 2 - titrantul formează un sistem ireversibil; 3 - numai titrantul este reversibil; f - gradul de avansare al titrării.

Variațiile diferenței de potențial dintre cei doi electrozi, respectiv forma curbei de titrare depinde de reversibilitatea sistemelor prezentate. Când lucrăm cu doi electrozi de Pt sau Au identici, unul va avea rol de anod iar celălalt de catod, în timpul polarizării.

Primul va suferi o polarizare anodică, în urma căreia se va acoperi pe suprafața sa cu un strat superficial de oxid, iar celălalt va suferi o polarizare catodică (de obicei până la degajarea hidrogenului) și se va numi electrod redus, spre deosebire de primul care va fi oxidat. Utilizarea electrozilor polarizați prezintă avantaje față de cei nepolarizați, în special atunci când unii din parametrii reacției de titrare formează un sistem

ireversibil. Aceștia adoptă rapid un potențial constant, datorită proceselor electrochimice care au avut loc în timpul polarizării. Curbele de titrare bipotențiometrică au forme diferite în funcție de reversibilitatea sistemelor. Astfel, dacă ambele sisteme sunt reversibile, curba de titrare va avea forma curbei 1 din figura de mai jos. Dacă titrantul nu formează un sistem reversibil, ci numai substanța pe care o titrăm (de exemplu titrarea Fe(II) cu bicromat sau a iodului cu tiosulfat), curba de titrare va avea forma curbei 2 din figură. În sfârșit, dacă titrantul formează un sistem reversibil, iar substanța de determinat nu, curba de titrare va avea forma curbei 3 din figură.

II.4. Potențiometria în curent constant

Interpretarea curbelor de titrare obținute cu electrozi polarizați se bazează pe studiul curbelor i–E ale sistemelor participante. Pentru ilustrare, considerăm titrarea lui red_2 cu ox_1, pe baza ecuației:

$$red_2 + ox_1 = red_1 + ox_2$$

Considerăm că ambele sisteme participante sunt reversibile (de exemplu, titrarea ionilor Fe^{2+} cu Ce^{4+} în H_2SO_4 3M) și se utilizează doi electrozi identici.

Curbele i–E corespunzătoare diferitelor etape ale titrării sunt redate în figura de mai jos.

Curba A reprezintă studiul premergător titrării (f=0). Curentul i determină un proces anodic și unul catodic. Procesul anodic constă în oxidarea lui red_2 (inițial prezent) la ox_2, iar cel catodic în reducerea oxigenului din soluție, sau în soluții libere de aer în reducerea ionilor de H^+, respectiv a apei.

În absența curentului, potențialul anodului, respectiv a catodului ar avea o valoare nedeterminată între a' și b'.

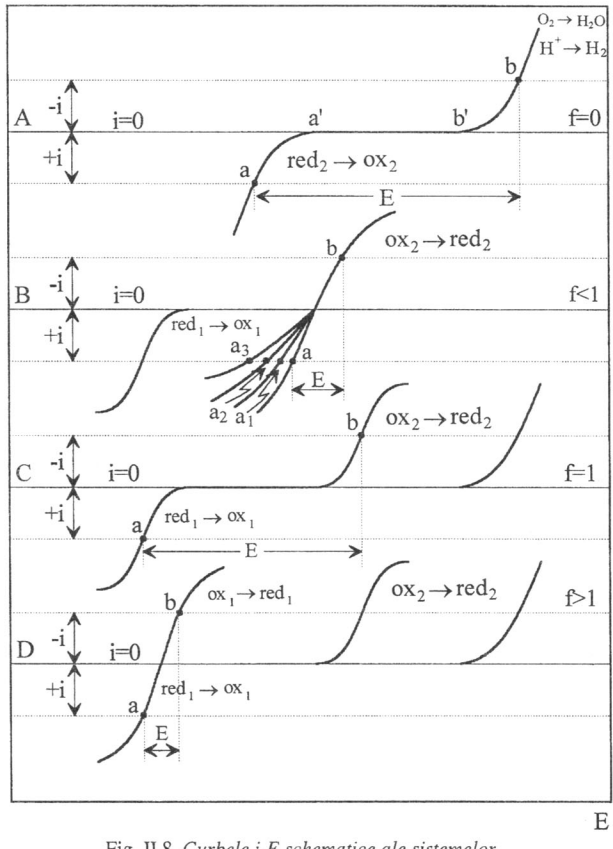


Fig. II.8. *Curbele i-E schematice ale sistemelor participante la titrarea lui red_2 cu ox_1.*

Ambele sisteme sunt reversibile. Linia punctată reprezintă curentul i aplicat, iar f este gradul de avansare al titrării. Distanța ab pe axa potențialelor reprezintă diferența de potențial observat între cei doi electrozi indicatori.

În prezența curentului aplicat, anodul devine mai pozitiv (a), iar catodul mai negativ (b) și diferența de potențial dintre electrozi (ab) crește.

După începerea titrării și până în apropierea punctului de echivalență (0<f<1), datorită prezenței sistemului reversibil ox_2/red_2 diferența de potențial dintre electrozi scade. Ea va crește numai în apropierea punctului de echivalență, când concentrația lui red_2, devine mică (punctele a_1, a_2, a_3, curba B)

La punctul de echivalență (f=1), red_2, nu mai este prezent și procesele electrochimice care determină potențialul electrozilor vor fi $red_1 \rightarrow ox_1$, respectiv $ox_2 \rightarrow red_2$, și diferența de potențial între electrozi va avea o valoare maximă (curba C).

După punctul de echivalență (f>1) apare sistemul reversibil ox_1/red_1 și diferența de potențial scade din nou (curba D).

Diferența de potențial maximă între cei doi electrozi în punctul de echivalență, va fi aproximativ egală cu diferența între potențialele redox formale ale celor două sisteme. Se poate constata că maximul este cu atât mai pronunțat cu cât curentul aplicat este mai mic.

Dacă titrarea se execută în prezența unui singur electrod polarizat, acesta se va putea polariza fie anodic, fie catodic. În acest caz, potențialul electrodului de referință va rămâne constant și în cursul titrării se va modifica numai potențialul electrodului indicator.

Utilizarea diferitelor procedee potențiometrice se poate aprecia din curbele de titrare prezentate în figura II.10 (numai porțiunile din jurul punctului de echivalență).

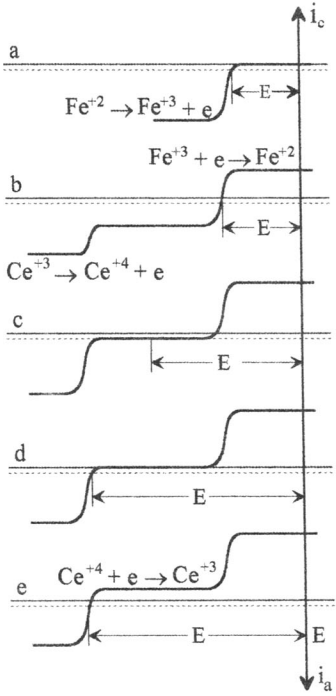


Fig. II.9. *Curbe i-E la titrare cu un singur electrod indicator. Titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+}. Electrodul indicator este polarizat anodic.* Etapele titrării: a) f=0; b) f=0,5; c) înaintea p.e.; d) f=1, f) f>1. Linia verticală reprezintă potențialul constant al electrodului de referință, iar linia orizontală punctată, curentul anodic aplicat.

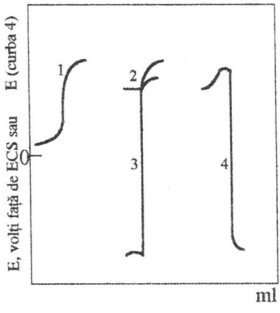


Fig. II.10. *Curbe de titrare obținute cu diferite procedee potențiometrice la titrarea tiosulfatului cu iod.* 1-un electrod indicator nepolarizat (potențiometrie obișnuită); 2-un electrod indicator polarizat (anod); 3-un electrod indicator polarizat (catod); 4-doi electrozi indicatori polarizați.

Utilizarea electrozilor polarizați prezintă avantaje față de cei nepolarizați în cazurile când unul dintre partenerii reacției de titrare formează un sistem ireversibil. În asemenea cazuri, potențialul electrozilor nepolarizați se stabilește încet, în schimb cei polarizați adoptă rapid un potențial constant fiind forțați de curentul de electroliză și de procesele electrochimice ce au loc. În cazul sistemelor reversibile utilizarea electrozilor polarizați nu prezintă nici un avantaj.

III. METODE CONDUCTOMETRICE DE ANALIZĂ

III.1. Conductibilitatea specifică și echivalentă

Conductometria cuprinde metodele electroanalitice care se bazează pe determinarea conductibilității soluțiilor. Conductibilitatea electrică a corpurilor este legată de deplasarea sarcinilor electrice sub influența unui gradient de potențial. În cazul conductorilor metalici, se deplasează electronii, iar în soluțiile de electroliți sau în topituri, cauza conductibilității este deplasarea ionilor. Conductibilitatea unei coloane de electrolit de lungime l și de secțiune S aflată între doi electrozi este definită ca inversul rezistenței R:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \text{ și are valoarea } \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \lambda \cdot \frac{S}{l}.$$

unde ρ este rezistența în cazul când l și S sunt numeric egali și se numește rezistență specifică, iar $\lambda = 1/\rho$ este conductibilitatea specifică sau conductivitatea electrolitului.

Unitatea de măsură a conductibilității este Ω^{-1}, iar a conductibilității specifice este $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Conductibilitatea specifică depinde de natura electrolitului și de concentrația lui. În soluțiile foarte diluate ale electroliților tari, ea variază aproape liniar cu concentrația.

În practica analitică, unitatea de conductibilitate se mai exprimă pe bază de echivalenți. Conductibilitatea echivalentă a unui electrolit (A) este conductibilitatea specifică a unei soluții ipotetice care conține un echivalent-gram/m^3. În aceste condiții, ea va fi dată de relația următoare:

$$\Lambda = 1000\frac{\lambda}{C}$$

unde C este concentrația în echivalenți-gram/1000 cm^3.

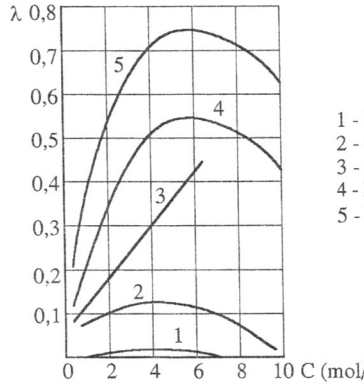


Fig. III.1. *Variația conductibilității specifice a unor electroliți în funcție de concentrație.*

Notăm $V = \frac{1}{C}$ (diluția), rezultă:

$$\Lambda = 1000 \cdot \lambda \cdot V$$

Dimensiunea lui Λ este $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$.

Conductibilitatea unei coloane de electrolit în funcție de C și S este dată de relația următoare:

$$\frac{1}{R} = \frac{\Lambda \cdot S \cdot C}{1000 \cdot 1}$$

Valoarea efectivă a raportului (l/S) este constantă pentru o anumită celulă și se numește constanta celulei (θ):

$$\theta = \frac{1}{S}$$

$$\theta = \lambda \cdot R = \frac{\Lambda \cdot C \cdot R}{1000}$$

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \theta}{C \cdot R}; \quad R = \frac{1000 \cdot \theta}{C \cdot \Lambda}$$

Constanta celulei θ se determină experimental, măsurând rezistența R a celulei cu o soluție de electrolit cu λ bine cunoscută (de exemplu, cu o soluție de KCl).

Conductibilitatea echivalentă a soluțiilor de electroliți nu depinde de concentrație. Practic, Λ scade cu creșterea concentrației.

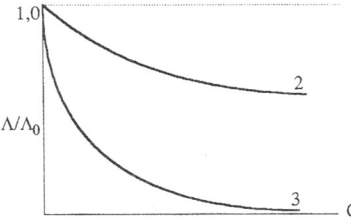


Fig. III.2. *Variația conductibilității echivalente a electroliților cu concentrația.*
1 - electrolit ideal; 2 - electroliți tari; 3 - electroliți slabi.
Λ_0 este conductibilitatea echivalentă pentru concentrația zero (diluție infinită).

În cazul electroliților tari și în concentrații nu prea mari, variația conductibilității echivalente cu concentrația se poate reda prin ecuația empirică a lui Kohlrausch.

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{C}$$

Pentru electroliți slabi, relația similară este redată prin legea de diluție a lui Ostwald:

$$\frac{\Lambda^2 C}{\Lambda_0\left(\Lambda_0 - \Lambda\right)} = K_d$$

unde K_d este constanta de disociere a electrolitului respectiv. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită este proporțională cu suma mobilităților relative la diluție infinită (μ^0) a ionilor din soluție. În cazul unui electrolit binar vom avea $\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ - legea migrației independente a lui Kohlrausch unde $\lambda_0 = F \cdot \mu^0$ este

conductibilitatea echivalentă ionică. Legea migrației independente a lui Kohlrausch stabilește contribuția fiecărui ion la conductibilitatea electrolitului.

În tabelul III.1 sunt redate valorile conductibilității echivalente a unor ioni la diluție inifinită (λ_0).

Tabelul III.1.

Conductibilitatea echivalentă a unor ioni la diluție infinită (25°C), $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$.

Cationi	λ_+^0	Anioni	λ_-^0
H^+	350	OH^-	199
Li^+	39	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	74	Br^-	78
NH_4^+0	73	I^-	77
Ag^+	62	NO_3^-	71
Mg^{2+}	53	CH_3COO^-	41
Ca^{2+}	60	SO_4^{2-}	80
Ba^{2+}	64	$C_2O_4^-$	74
Cu^{2+}	54	CO_3^{2-}	69
Zn^{2+}	53	HPO_4^{2-}	57
Co^{2+}	55	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	101
Pb^{2+}	70	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	111
Fe^{2+}	54		
Fe^{3+}	68		

În general $\Lambda_0 = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i^0$ respectiv $\Lambda = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i$ unde Λ și λ sunt mărimile amintite mai sus, la concentrații mai mari decât cea corespunzătoare diluției infinite.

Mobilitatea relativă a ionilor, respectiv curentul transportat de fiecare ion diferă foarte mult. Ionii de hidrogen și de hidroxil au mobilități foarte mari, datorită unui mecanism specific de transport de protoni în soluții apoase.

Există o relație liniară între concentrația unui ion din soluție și contribuția ionului respectiv la conductibilitatea totală a soluției:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_{i=1}^{n} C_i \lambda_i$$

III.2. Titrări conductometrice

Titrările conductometrice au loc cu condiția ca în timpul titrării să aibă loc o modificare mare a conductanței înainte și după punctul de echivalență. Această condiție este realizată ușor în cazul titrărilor acido-bazice, de precipitare, de complexare, precum și în titrările prin deplasare (sarea unui acid slab reacționează cu un acid tare).

În soluția de analizat, concentrația altor electroliți care nu iau parte la reacția de titrare, trebuie să fie mică, astfel putând fi sesizate mai ușor variațiile de conductanță ale soluției în timpul titrării.

În figura următoare se prezintă curba de titrare conductometrică a acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu.

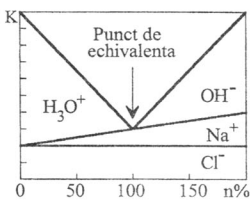


Fig. III.3. *Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.*
n%-grad de avansare a reacției de titrare.

La titrările conductometrice nu este necesar să cunoaștem conductivitatea reală a soluției, fiind suficientă determinarea unei mărimi proporționale cu aceasta.

Până la punctul de echivalență are loc o scădere a conductanței soluției, datorită consumării ionilor de H_3O^+, care au o mobilitate foarte mare. După punctul de echivalență, conductanța soluției crește datorită apariției în soluție a unui exces de ioni HO^-, care au o mobilitate mare. Pe parcursul titrării, la conductanța soluției vor avea o anumită contribuție și ionii Na^+ din NaOH, a căror concentrație este crescătoare, precum și ionii Cl^- din HCl, a căror concentrație este constantă.

Deoarece variația conductanței este liniară, este suficient de făcut câteva măsurători de o parte și de alta a punctului de echivalență și a duce prin el două linii drepte care se întâlnesc la punctul de echivalență.

Dacă reacția de titrare nu este cantitativă, în vecinătatea punctului de echivalență va fi o curbură, care este cu atât mai pronunțată cu cât disocierea produsului de reacție sau solubilitatea unui precipitat format este mai mare.

Concentrația soluției de titrant trebuie să fie cel puțin de 10 ori mai mare decât concentrația soluției titrate, astfel că variația volumul total de soluție să fie mică. Pentru determinări mai precise este necesară o corectare a valorilor măsurate folosind relația:

$$K_{real} = \frac{V + v}{V} \cdot K_{măsurat}$$

unde V este volumul inițial al soluției, iar v este volumul de titrant introdus în soluție până la un anumit punct al titrării.

Metoda conductometrică este utilizată la titrarea unui amestec de acizi cu tării diferite.

În figura următoare se prezintă curba de titrare conductometrică a clorhidratului glicinei cu o soluție de hidroxid de sodiu. Clorhidratul glicinei este un acid ce disociază în două trepte cu valori pK_a ce diferă:

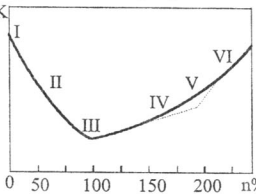


Fig. III.4. *Curba de titrare conductometrică a clorhidratului glicinei cu NaOH. n%-grad de avansare a reacției.*

În cele șase porțiuni ale curbei sunt prezente în soluție următoarele specii:

I) $^{+}NH_3CH_2COOH + {}^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^- + H_3O^+$ (inițial)

II) $^{+}NH_3CH_2COOH + {}^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^- + H_3O^+ + Na^+$
(înainte de prima echivalență)

III) $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^- + Na^+$ (la prima echivalență)

IV) $^{+}NH_3CH_2COO^- + NH_2{-}CH_2{-}COO^- + Na^+$
(după prima echivalență)

V) $NH_2{-}CH_2{-}COO^- + Na^+$ (la a doua echivalență)

VI) $NH_2{-}CH_2{-}COO^- + Na^+ + HO^-$ (după a doua echivalență)

Titrarea clorhidratului glicinei cu hidroxid de sodiu decurge în două etape. În prima etapă are loc titrarea speciei $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COOH$, iar în a doua etapă are loc titrarea speciei $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^-$. Specia $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COOH$ este un acid mult mai tare decât $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^-$. Aceasta explică conductanța mare a soluției inițiale, datorată ionilor H_3O^+ puși în libertate în urma disocierii acidului. Pe parcursul titrării, conductanța scade, datorită consumării ionilor de hidroniu și a ionilor $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^-$. La prima echivalență, conductanța fiind minimă, datorită faptului că amfionul $^{+}NH_3{-}CH_2{-}COO^-$ nu

conduce curentul electric. După prima echivalență, conductanța crește datorită transformării amfionului glicinei în ion de glicinat (precum și datorită introducerii ionilor Na^+). După a doua echivalență, conductanța crește datorită apariției în soluție a ionilor HO^- în exces, ce au mobilitate mare.

Reacția de titrare este următoarea:

$$(H_3C–COO^- + Na^+) + (H_3O^+ + Cl^-) \rightarrow H_3C–COOH(H_2O) + Na^+ + Cl^-$$

Înainte de punctul de echivalență are loc o creștere lentă a conductanței soluției, datorită înlocuirii ionilor $H_3C–COO^-$ cu ioni Cl^-, care are o conductivitate echivalentă mai mare. După punctul de echivalență are loc o creștere apreciabilă a conductanței, datorită apariției în soluție a ionilor H_3O^+, care au o mobilitate mare.

IV. SEPARĂRI ȘI DETERMINĂRI PRIN ELECTROLIZĂ

IV.1. Electroliza la curent constant

Tensiune de descompunere

După procedeul clasic, electroliza se efectuează așezând doi electrozi de platină în soluția de cercetat, acestora li se aplică o tensiune oarecare, până se obține un curent potrivit, care apoi se menține constant în timpul electrolizei.

Considerăm o soluție normală de $ZnCl_2$. Electrozii de platină inițial nu sunt în echilibru cu soluția și celula nu are o forță electromotoare spontană bine definită. Mărind tensiunea aplicată, observăm un curent slab care crește cu creșterea tensiunii, dar care rămâne la o intensitate mică, până la o anumită valoare a tensiunii aplicate, de la care începe să crească mai repede.

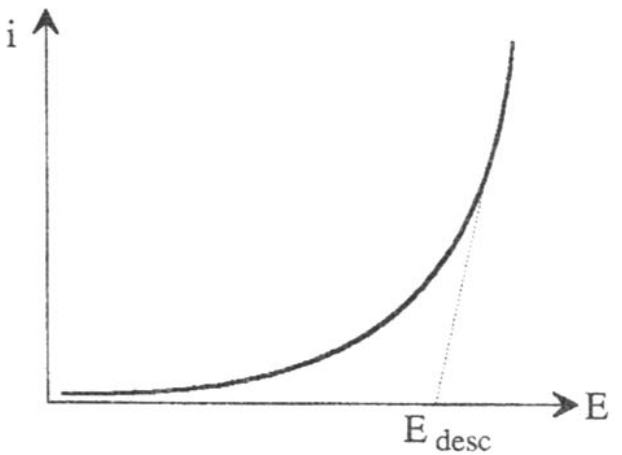


Fig. IV.1. *Reprezentarea grafică a intensității curentului funcție de tensiune electromotoare.*

Electroliza nu începe la o valoare fixă a tensiunii aplicate, ci se inițiază treptat cu creșterea acestei tensiuni. Prin extrapolarea curbei i - E la curent zero, se obține o tensiune minimă, care

trebuie depășită, pentru ca electroliza să aibă loc cu o viteză acceptabilă. Această tensiune se numește tensiune de descompunere a electrolitului. Curentul slab observat înaintea pornirii electrolizei se numește curent rezidual.

Când aplicăm tensiunea de descompunere, din soluția de $ZnCl_2$, pe catod se depune zinc:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad (E_0 = -0{,}76V)$$

iar la anod se degajă clor:

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow \qquad (E_0 = 1{,}36V)$$

Electrozii de platină se transformă în electrozi de zinc, respectiv de clor, iar celula devine o pilă galvanică, având o forță electromotoare bine definită, denumită forță contraelectromotoare sau tensiune de polarizare (E_p), egală cu diferența dintre potențialul anodic și catodic, care se compun din potențialele reversibile și supratensiunile respective.

$$E_p = (E_a + \eta_a) - (E_C - \eta_C)$$

$$E_p = E_a - E_C + \eta_a + \eta_C = E_a - E_C + \eta$$

Tensiunea aplicată (E_{apl}) trebuie să aibă cel puțin această valoare, plus căderea de potențial pe celulă:

$$E_{apl} = E_p + iR = E_C + E_a + iR + \eta$$

Electroliza începe după ce E_{apl} depășește valoarea dată de ecuația de mai sus.

Pentru soluția normală de $ZnCl_2$, lucrând cu electrozi de platină, tensiunea de descompunere va fi:

$$E = 1{,}36 - (-0{,}76) + iR = 2{,}12 + iR \quad V$$

supratensiunile fiind neglijabile.

În soluția de $CuSO_4$, în procesele de electrod, vor avea loc următoarele reacții:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad (E_0 = 0{,}34V)$$

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ \qquad (E_0 = 1{,}23V)$$

Supratensiunea catodică fiind aproape zero, iar cea anodică $\eta_a \approx 0{,}47$V tensiunea de descompunere va fi:

$$E = 1{,}23 - 0{,}34 + 0{,}47 + iR = 1{,}39 + iR \quad V$$

Dintr-o soluție echimolară se vor separa mai întâi cuprul, apoi zincul.

Potențialul electrodului de lucru în cursul electrolizei

Depunerea cantitativă și separarea ionilor depinde de potențialul electrodului de lucru. Se exclud căderea de potențial iR și supratensiunea electrodului auxiliar, care depind de curent. Relația curent-potențial de electrod reflectă procesele care au loc pe electrodul de lucru. Potențialul electrodului determină procesul de electrod, sub aspect calitativ și cantitativ: prin natura ionului care reacționează dar și prin gradul de avansare al reacției electrochimice. În cazul reducerilor, acest potențial trebuie să fie mai negativ, iar la oxidări mai pozitiv decât potențialul de echilibru. Electroliza continuă până când concentrațiile se stabilesc la valorile de echilibru determinate de potențialul de lucru ales.

Considerăm un proces de electrod reversibil, de exemplu, o reducere:

$$ox + ne^- \rightarrow red$$

Potențialul de echilibru este dat de ecuația lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox} \cdot [ox]}{f_{red} \cdot [red]}$$

Considerăm constanți coeficienții de activitate:

$$E = E_0' + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

E_0 este potențialul redox standard al sistemului redox, iar E_0' este potențial redox formal, având valoarea:

$$E_0' = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}}$$

f_{ox} și f_{red} sunt coeficienți de activitate.

În cursul electrolizei, concentrația formei oxidate scade, a celei reduse crește, catodul devine mai negativ, sau, în cazul unei reacții anodice, anodul devine mai pozitiv.

Produsul de electroliză este solubil

Gradul de transformare a substanței se definește prin fracția:

$$\lambda = \frac{[ox]' - [ox]}{[ox]'}$$

unde [ox]' este concentrația inițială (la t=0) a substanței de determinat, iar [ox] în momentul când se consideră dozarea terminată.

$$[ox] = (1 - \lambda)[ox]'$$

$$[red] = \lambda \cdot [ox]'$$

$$E = E_0' + \frac{0,059}{n} \log \frac{1 - \lambda}{\lambda}$$

$$E = E_0' - \frac{0,059}{n} \log \frac{\lambda}{1 - \lambda}$$

Potențialul electrodului de lucru nu depinde de concentrația inițială a substanței de determinat. La reacțiile de oxidare, potențialul anodic trebuie să fie mai pozitiv decât potențialul de echilibru cu aceleași valori.

Produsul de electroliză se depune în stare solidă pe un electrod inert

Considerăm că are loc reducerea reversibilă a unui cation și că stratul depus acoperă complet electrodul înainte de a se termina electroliza. Activitatea formei reduse este constantă, iar potențialul electrodului va fi:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln [ox]$$

$$E = E_0' + \frac{0,059}{n} \log (1 - \lambda)[ox]'$$

$$E = E_0' + \frac{0,059}{n} \log [ox]' + \frac{0,059}{n} \log (1 - \lambda)$$

Considerăm că [ox]' = $[M^{n+}]'$.

$$E = E_0' + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}]' + \frac{0,059}{n} \log (1 - \lambda)$$

Potențialul electrodului depinde de concentrația inițială a ionului de determinat. De exemplu, pentru depunerea cuprului (λ = 0,999 și $1-\lambda = 10^{-3}$) pe electrod de platină, potențialul electrodului de lucru trebuie să aibă valoarea:

$$E = E_0' + \frac{0,059}{2} \log \left[Cu^{2+} \right]' - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \text{ V}$$

Separarea unui ion metalic se poate considera completă dacă concentrația lui scade de la 10^{-4} părți din valoarea ei inițială. Pentru a realiza această separare, potențialul catodului trebuie să fie mai negativ cu $4 \cdot \frac{0,059}{n}$ V decât potențialul inițial. Pentru cationii monovalenți această diferență este de 0,24 V, pentru cei bivalenți este de 0,12V. În practica dozărilor electrogravimetrice, potențialul catodului se ia cu 0,2V mai negativ decât potențialul de descărcare a ionului respectiv.

Dacă soluția conține două sau mai multe specii electroactive, trebuie realizată depunerea selectivă a unui ion în prezența altora.

Considerând doi ioni metalici M_1 și M_2, curbele i-E ale sistemului se reprezintă în graficul de mai jos.

Depunerea lui M_1 începe la potențialul a și se termină la potențialul (a–0,2)V. Dacă acest potențial este mai pozitiv decât b, M_1 se depune cantitativ și selectiv în prezența lui M_2. În caz contrar va avea loc depunerea concomitentă a metalelor M_1 și M_2. Condiția selectivității este ca potențialele de depunere să difere cu cel puțin 0,2V.

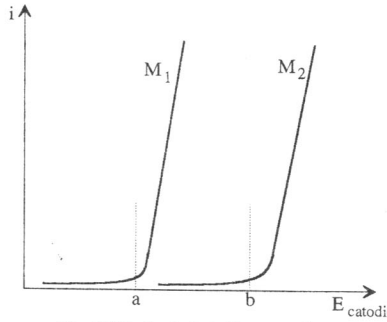


Fig. IV.2. *Curbele i–E pentru două specii diferite de ioni metalici (schematic).*

Potențialul de depunere concomitentă a unui metal cu un alt metal poate să difere de potențialul la care acest metal s-ar depune singur dintr-o soluție pură (din cauza apariției potențialelor mixte). Calculul potențialului optim de separare este dificil, cel mai sigur se determină experimental din curbele i-E ale sistemului dat.

Separarea potențialelor de depunere se face prin modificarea parametrilor care determină aceste potențiale. Selectivitatea crește prin înlocuirea unei reacții electrochimice nedorite cu alta, care nu afectează exactitatea determinărilor, introducând în soluție un sistem redox potrivit.

a) *Efectul depolarizatorilor străini.* În soluții acide, spre sfârșitul electrolizei, cuprul se descarcă împreună cu hidrogenul, iar depozitul de cupru devine spongios, puțin aderent, inapt pentru cântărire. Degajarea hidrogenului se poate înlătura cu acid azotic, deoarece ionii NO_3^- pe electrodul de cupru se reduc la un potențial mai puțin negativ decât ionii de hidrogen:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

Asemenea substanțe se numesc depolarizatori și au rolul de a stabiliza potențialul electrodului de lucru la o anumită valoare, împiedicând desfășurarea unei reacții electrochimice nedorite. Dacă acest potențial este situat între potențialele de depunere a doi ioni prezenți în soluție, ionul mai ușor reductibil, se poate determina selectiv. Acidul azotic este un depolarizator catodic general, permițând separarea cuprului de plumb.

Depolarizatorii anodici stabilizează potențialul anodului (hidroxilamina și hidrazina). Hidrazina stabilizează potențialul la o valoare mai puțin pozitivă și formează produși de oxidare mai simpli (N_2) decât hidroxilamina (amestec de oxizi de azot, azotat, azotit). În prezența acestor depolarizatori, plumbul se depune pe catod, iar depunerea PbO_2 pe anod este împiedicată.

b) *Efectul pH-ului*. Ionii metalici în mediu necomplexant sunt prezenți sub forma unor acvocomplecși (speciile care se reduc pe catod):

$$M\left(H_2O\right)_p^{n+} + ne^- \rightarrow M + pH_2O$$

potențialul electrodului fiind dat de relația:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln\left[M\left(H_2O\right)_p^{n+}\right]$$

În funcție de pH-ul soluției, acvocomplexul se hidrolizează trecând în acvo-hidroxo-complex sau invers, conform echilibrului:

$$M\left(H_2O\right)_p^{n+} \rightleftarrows M(OH)_q\left(H_2O\right)_{p-q}^{(n-q)+} + qH^+$$

cu constanta de echilibru

$$\beta_q = \frac{\left[M(OH)_q\left(H_2O\right)_{p-q}^{(n-q)+}\right][H^+]^q}{\left[M\left(H_2O\right)_p^{n+}\right]}$$

$$\left[M(OH)_q\left(H_2O\right)_{p-q}^{(n-q)+}\right]+\left[M\left(H_2O\right)_q^{n+}\right]=[M^{n+}]_t$$

$$[M^{n+}]_t=\left[M\left(H_2O\right)_q^{n+}\right]\left(1+\frac{\beta}{[H^+]^q}\right)$$

$$E=E_0'+\frac{RT}{nF}\ln\left[M_t^{n+}\right]-\frac{RT}{nF}\ln\left(1+\frac{\beta_q}{[H^{+q}]}\right)$$

Potențialul de echilibru al electrodului variază cu pH-ul soluției. Dacă $\beta_q<<[H^+]^q$, ultimul termen al ecuației este zero și în acest domeniu E nu depinde de pH. Când $\beta_q>>[H^+]^q$, conform ultimei ecuații, putem scrie:

$$E=E_0'+\frac{RT}{nF}\ln\left[M_t^{n+}\right]-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\beta_q}{[H^+]^q}$$

potențialul electrodului deplasându-se spre valori mai negative cu $\frac{0{,}059}{n}$ V la o creștere a pH-ului cu o unitate.

Separarea prin electroliză a doi ioni metalici cu potențiale redox standard apropiate este posibilă dacă în condițiile ecuației de mai sus valabilă la un anumit pH, valorile raportului $\beta_q/[H^+]^q$ diferă suficient.

c) *Efectul complexanților*. Formarea de ioni complecși are două efecte diferite asupra depunerii electrolitice a metalelor: un efect termodinamic, care se manifestă în deplasarea potențialului de echilibru și un efect cinetic, care se manifestă în modificarea curentului de schimb.

Efectul termodinamic este similar efectului pH-ului și se manifestă în deplasarea potențialului de echilibru spre valori noi negative, adică îngreunează depunerea metalului.

Presupunem că soluția conține ligandul X^-, care cu ionii metalici M^{n+} formează un complex labil de forma $MX_p^{(n-p)+}$.

Dacă descărcarea ionului complex este un proces reversibil, pe baza reacțiilor:

$$MX_p^{(n-p)+} \rightleftarrows M^{n+} + pX^-$$

$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M$$

potențialul de echilibru al electrodului se poate exprima prin următoarea ecuație:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln\left[M_t^{n+}\right] - \frac{RT}{nF} \ln\left(1 + \beta_q [X^-]^p\right)$$

unde β_p este constanta globală de formare a ionului complex, iar $[M^{n+}]$ este convenția totală a metalului în soluție:

$$\left[M_t^{n+}\right] = [M^{n+}] + \left[MX_p^{(n-p)+}\right]$$

În cele mai multe cazuri, $\beta_p[X^-]^p >> 1$, astfel că putem scrie:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln\left[M_t^{n+}\right] - \frac{RT}{nF} \ln \beta_q [X^-]^p$$

Depunerea selectivă a două metale cu potențiale redox standard apropiate se poate realiza pe baza ecuației de mai sus prin alegerea unui mediu complexant convenabil. Când nu există un singur ligand cu care se diferențiază termenii $\beta_p[X^-]^p$ din ecuația de mai sus calculați pentru ambele specii, adiția a doi complexanți diferiți X^- și Y^- poate să ducă la o diferențiere potrivită. Astfel, se poate separa bismutul de cupru dintr-o soluție care conține KCN și complexon III.

Efectul cinetic al mediului complexant deplasează potențialul de echilibru în ambele direcții, deoarece viteza schimbului de electroni între electrod și ionul complex poate să fie mai mare sau mai mică decât viteza schimbului cu ionul hidratat. Dacă descărcarea ionului hidratat are loc cu o supratensiune mare, datorită unui curent de schimb mic, formarea complexului duce la mărirea acestui curent și la scăderea supratensiunii. Deci, ionul complex se depune mai ușor (la un potențial mai puțin negativ) decât cel hidratat. Ionul Ni^{2+} se reduce mai ușor în prezența tiocianatului sau a piridinei, decât

în absența acestor complexanți. Natura fizică a depozitului metalic depinde de valoarea curentului de schimb. Când curentul de schimb este mare (metalul se depune în apropierea potențialului de echilibru) depozitul este format din cristale mari, puțin aderente.

d) *Efectul substanțelor tensioactive* constă în micșorarea curentului de schimb. Deci, se modifică reversibilitatea proceselor de electrod. Dacă acest efect este selectiv, se poate folosi la separarea reacțiilor electrochimice.

e) *Densitatea de curent* determină potențialul electrodului și structura depozitului.

IV.2. Electroliza la potențial constant

Viteza și selectivitatea procesului de electrod depinde de potențialul electrodului de lucru. Datorită scăderii concentrației substanței electroactive în cursul electrolizei, potențialul electrodului de lucru se deplasează declanșând alte procese care scad randamentul și specificitatea determinărilor. Selectivitatea se poate îmbunătăți dacă tensiunea de electroliză se alege la o valoare minimă astfel ca forța electromotoare de polarizare crescândă în cursul electrolizei să oprească procesul înaintea pornirii reacțiilor nedorite. În acest caz, curentul de electroliză este mic și electroliza durează foarte mult.

Electroliza la potențial controlat (constant) al electrodului de lucru oferă selectivitate maximă și timp minim de electroliză, deoarece permite efectuarea electrolizei cu curent maxim posibil (curentul limită). Potențialul electrodului de lucru se menține constant prin schimbarea continuă a tensiunii aplicate pe electrozii celulei.

Potențialul electrodului de lucru fiind constant, curentul de electroliză scade în timp până la valoarea minimă a curentului rezidual. Curentul, indiferent de modul de transport al substanței electroactive, este proporțional cu numărul de moli (M) care reacționează pe electrod în unitatea de timp:

$$i_t = nF\frac{dM}{dt}$$

Curentul este determinat de viteza de difuziune a speciei electroactive spre electrod, pe baza legii lui Fick:

$$\frac{dM}{dt} = -DS\frac{dC}{dx}$$

unde D este coeficientul de difuzie, S este suprafața electrodului și dc/dx gradientul de concentrație pe suprafața electrodului, egal cu C/δ, notând cu δ grosimea stratului de difuziune. Considerând aceste valori, curentul instantaneu este:

$$i_t = \frac{nFSDC}{\delta}$$

și este proporțional cu concentrația substanței din masa soluției. Deoarece M=CV, putem scrie:

$$i_t = nFV\frac{dC}{dt}$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{DSC}{V\delta}$$

Integrând ecuația de mai sus între 0 și t, obținem:

$$\ln\frac{C_t}{C_0} = -\frac{DSt}{V\delta}$$

$$\text{sau } C_t = C_0 \cdot e^{-\frac{DS}{V\delta}}$$

Curentul fiind proproțional cu concentrația, ecuația lui va fi:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-\frac{tDS}{V\delta}} \text{ – ecuația lui Lingane}$$

$$i_t = i_0 \cdot 10^{-Kt}$$

unde $K = 0,43\frac{DS}{V\delta}$.

Unitățile de măsură sunt: S în cm^2 , D în cm^2/min, δ în cm. Dacă coeficientul de difuziune se exprimă în cm^2/s, ecuația de mai sus se înmulțește cu 60 și vom avea $K = 25,8\frac{DS}{V\delta}$.

Reprezentând grafic log i_t în funcție de t se obține o dreaptă având ordonata în origine log i_0 și panta K.

Aceste relații permit stabilirea condițiilor optime ale electrolizei. Valoarea lui K influențează durata electrolizei, care este cu atât mai scurtă cu cât raportul S/V și constanta de difuziune sunt mai mari și δ este mai mic. Electroliza se accelerează prin utilizarea unui electrod cu suprafață mare, un volum mic de soluție, prin încălzirea soluției (când crește D iar δ scade din cauza scăderii vâscozității mediului) și prin agitarea soluției (scade δ). Vibrarea electrodului are efect similar (scade δ).

Din ecuația lui Lingane rezultă că electroliza completă la potențial constant a unei specii electroactive necesită un timp mai mare. Pentru o separare practic totală (99,99%) timpul necesar este limitat și se calculează din ecuația lui Lingane adusă la forma:

$$\log\frac{i_t}{i_0} = \log\frac{C}{C_0} = -Kt = -\frac{0,43DSt}{V\delta}$$

de unde rezultă că:

$$t_{99,99\%} = 7,0 \cdot \frac{V\delta}{DS}$$

Timpul de electroliză nu depinde de concentrația inițială, și el se scurtează prin ridicarea temperaturii și agitarea soluției.

V. METODE COULOMETRICE DE ANALIZĂ

V.1. Coulometria potențiostatică

În figura de mai jos se prezintă variația intensității curentului în funcție de timp în cazul unei determinări coulometrice la potențial controlat.

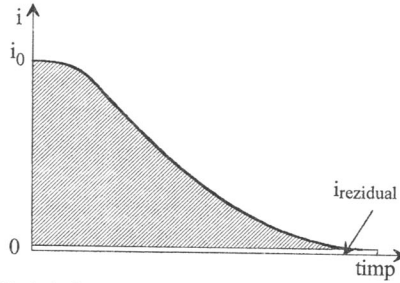


Fig. V.1. *Variația intensității curentului în funcție de timp în cazul coulometriei la potențial controlat. Zona hașurată corespunde cantității de electricitate consumate.*

Coulometrele sunt de trei tipuri: a) *chimice*; b) *electrochimice*; c) *electronice*.

a) *Coulometrele chimice* pot fi de tip *primar* și de tip *secundar*. Un exemplu de coulometru de tip primar este coulometrul cu argint pentru care cantitatea de electricitate consumată într-un proces electrochimic se determină electrogravimetric din masa de argint depusă la catod. Acest tip de coulometru constă dintr-o celulă electrochimică montată în serie cu celula în care are loc procesul studiat. Pe un principiu asemănător se bazează și funcționarea coulometrului cu cupru.

În cazul *coulometrelor cu gaz* se măsoară volumul unui gaz generat în urma unei reacții de electrod. Pentru coulometrele cu hidrogen - oxigen, se măsoară cantitatea totală de gaz generată dintr-o soluție apoasă de K_2SO_4 0,5M.

Coulometrele chimice de tip secundar se mai numesc *coulometre coulometrice*. Funcționarea lor se bazează pe un proces de redizolvare. Aparatul este constituit dintr-o celulă electrochimică montată în serie cu celula în care are loc procesul studiat. Cantitatea de electricitate consumată în reacția de dozare depune o cantitate de substanță la electrodul de lucru al coulometrului. După terminarea reacției de dozare cantitatea de substanță depusă la electrodul canlometrului este redizolvată folosind un circuit separat prin care trece un curent de intensitate constantă, cunoscută, în sens invers față de cel care a determinat depunerea. Încheierea procesului de redizolvare este indicată de o creștere bruscă a potențialului.

Coulometrul coulometric este constituit dintr-o celulă electrochimică ce conține doi electrozi de argint imersați într-o soluție slab acidă de clorură de potasiu 0,3M. Electrodul ce constituie anodul reacționează cu ionii Cl^- din soluție, formând AgCl, care apoi este redizolvată printr-un proces catodic. Procesul este controlat potențiometric față de un electrod de referință de Ag/AgCl.

Spre deosebire de alte coulometre chimice, coulometrele coulometrice prezintă avantajul unei sensibilități și rapidități mari a determinărilor în special la măsurarea unor cantități mici de electricitate.

b) *Coulometrele electrochimice* sunt integratoare curent-timp.

c) *Coulometrele electronice* măsoară cantitatea de electricitate folosind circuite electronice.

Pentru stabilirea condițiilor de lucru, sunt utile curbele curent-potențial. Valoarea potențialului electrodului de lucru trebuie să fie situată între anumite limite (stabilite de curbele curent-potențial).

O aplicație a acestei metode îl constituie determinarea azotitului. Azotitul este oxidat la azotat din mediu tampon de acetat de sodiu cu pH=4,7, folosind un electrod de lucru din platină. Precizia determinărilor este mare (eroare aproximativ 0,05% la determinarea unei cantități de 1 mg de azotit).

Coulometria la potențial controlat prezintă dezavantajul că necesită un timp lung de electroliză și aparatură scumpă. Avantajul metodei constă în faptul că nu necesită un sistem de determinare a sfârșitului reacției de dozare, care este stabilit din valoarea foarte mică a curentului care circulă prin celulă, la sfârșitul determinării.

V.2. Coulometria amperostatică

Metodele coulometrice la curent constant, numite și titrări coulometrice, necesită folosirea unui mijloc pentru determinarea punctului de echivalență în reacția de dozare, deoarece la sfârșitul reacției de dozare valoarea potențialului va crește la valori care permit apariția altor reacții electrochimice, astfel încât intensitatea curentului să fie menținută constantă.

Pentru determinarea punctului de echivalență se folosește un indicator colorat care nu trebuie să fie electroactiv, sau se pot folosi metode instumentale: potențiometrice, amperometrice, fotometrice.

Titrări coulometrice primare. Substanța de analizat reacționează direct la electrod. Nici o altă substanță nu trebuie să reacționeze la electrodul de lucru la valoarea de potențial stabilită inițial și nici la potențialele mai mari cu cel puțin 0,5 V față de valoarea inițială.

Deoarece potențialul electrodului de lucru nu este controlat, acest tip de titrări se folosește la reactanți care nu difuzează.

Această metodă se folosește la generarea reactivului de titrare chiar a materialului electrodului care participă la un proces de oxidare. Un anod de argint poate genera ioni de Ag^+ care reacționează cu mercaptani, grupări sulfhidril, ioni de halogenură. Punctul de echivalență se poate determina amperometric. Se pot determina halogenurile din probe biologice sau industriale. Pentru analiza unor compuși organici, aceștia sunt arși într-un vas închis în care s-a introdus oxigen.

Titrări coulometrice secundare; se generează mai întâi un intermediar, printr-o reacție de electrod, care va reacționa cu substanța de determinat.

Potențialul standard al sistemului redox auxiliar se află între potențialul sistemului redox la care aparține substanța de dozat și potențialul la care electrolitul suport redoc prezent în soluție suferă o reacție electrochimică.

Curbele curent-potențial (voltamograme) sunt necesare pentru alegerea sistemului redox auxiliar.

În figura următoare este prezentat un titrator coulometric, constituit dintr-un generator de curent constant, cuplat cu un dispozitiv de măsurare a timpului, o celulă de electroliză și un sistem de determinare a punctului de echivalență.

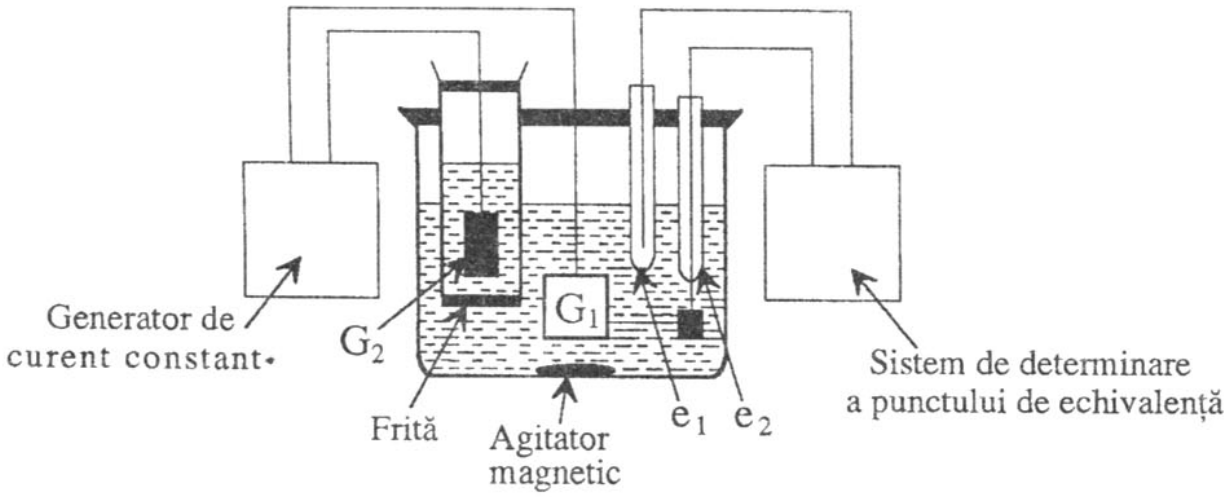


Fig. V.2. *Schema de principiu a unui titrator coulometric.*
G_1 este electrodul folosit la generarea pe cale electrochimică a speciei cu care se face titrarea;
G_2 este electrodul auxiliar: e_1 și e_2 sunt electrozii sistemului folosit la determinarea punctului de echivalență.

Pentru efectuarea unei determinări se cuplează generatorul de curent constant și dispozitivul de măsurare a timpului. Se lucrează în soluție agitată. Generarea pe cale electrolitică a reactivului de titrare se face până se atinge punctul de echivalență, pus în evidnețâ cu un sistem potențiometric sau amperometric. Cunoscând intensitatea curentului și timpul scurs până la atingerea punctului de echivalență, se determină cantitatea de electricitate consumată și apoi masa substanței analizate.

Electrozii folosiți pentru generarea reactivului de titrare sunt din platină, care prezintă o bună stabilitate chimică. Electrodul auxiliar notat cu G_2 este plasat într-un vas separat, contactul cu soluția în care se face determinarea realizându-se printr-o foiță. Astfel, se evită unele reacții secundare la care participă titrantul generat pe cale electrochimică.

În figura următoare se prezintă schema unei celule de electroliză cu două brațe, utilizată pentru generarea externă a unui reactiv de titrare.

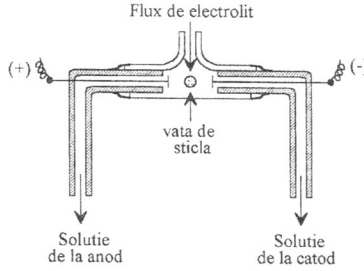


Fig. V.3. *Schema unei celule de electroliză cu două brațe pentru generarea externă a titrantului.*

Cele două brațe sunt constituite din tuburi capilare. Unul dintre capilare este introdus în soluția în care se face titrarea coulometrică, soluția ce curge în celălalt braț fiind colectată separat. Dacă se face electroliza unei soluții de sulfat de sodiu, la anod se formează acid sulfuric, iar la catod hidroxid de sodiu. Fluxurile de acid sau bază sunt folosite la titrări acido-bazice. Acest mod de efectuare a unor titrări seamănă cu metoda volumetrică de analiză. Titrul soluției folosite nu se referă la unitatea de volum, ci la unitatea de timp.

Generarea pe cale externă a titrantului se poate face și utilizând o celulă cu un singur braț, când este permisă amestecarea produșilor de reacție generați la catod și anod. Avantajul titrărilor coulometrice cu generarea externă a reactivului de titrare este ilustrat în cazul titrării coloranților azoici cu Ti^{3+}. La temperatura camerei, viteza de reacție dintre Ti^{3+} și un colorant azoic este mică. Dacă se lucrează în soluții încălzite, viteza reacției crește, dar are loc hidroliza Ti^{3+} și la suprafața electrodului se formează bule de gaz care micșorează randamentul de curent. Dacă Ti^{3+} este generat extern într-o soluție la temperatura camerei și apoi se introduce în soluția de analizat fierbinte, se realizează condiții optime pentru etapa de generare a reactivului și pentru etapa de dozare.

VI. ANALIZA PRIN REDIZOLVARE ELECTROLITICĂ

VI.1. Principiul de bază

Sensibilitatea metodelor electroanalitice nu se poate mări pentru orice limită, din cauza curentului rezidual, care în soluții foarte diluate poate să depășească mărimea curentului asociat speciei electroactive pe care vrem să o determinăm. Problema se rezolvă cu ajutorul unor metode care permit amplificarea curentului, fără a mări curentul rezidual. Analiza prin redizolvarea electrolitică (stripping analysis) asigură mărirea sensibilității. Metodele aplicate sunt variate, determinările efectuându-se în două etape diferite. În prima etapă, substanța se concentrează prin depunere electrolitică pe un electrod adecvat (etapa concentrării), de unde, în a doua etapă se readuce în soluție folosind o metodă adecvată (etapa redizolvării), care este etapa determinării cantitative. Sensibilitatea dozărilor cantitative se extinde până la concentrații de 10^{-6}-10^{-9} moli/l, iar aceea a recunoașterilor calitative, cu încă două ordine de mărime.

Atât etapa concentrării, cât și cea a redizolvării sunt exhaustive, când se depune și se redizolvă întreaga cantitate a substanței de determinat (metoda stoechiometrice), sau neexhaustive, când în una din etapele de mai sus, se angajează numai o fracțiune a speciei pe care vrem să o dozăm (metode nestoechiometrice).

VI.2. Etapa de concentrare

Etapa concentrării substanței electroactive (preelectroliză) este identică cu electroliza la potențial controlat a speciei respective. Se folosesc următoarele reacții electrochimice:

a) depunerea unui metal pe un electrod solid (argint sau platină);

b) depunerea unui metal pe mercur prin formarea de amalgam (Pb, Cd, Zn);

c) oxidarea anodică a electrodului de lucru în soluții în care ionii formați (Ag^+) dau precipitat cu ionii din soluție (Cl^-). Depunerea stoechiometrică se face pe electrodul de mercur sau pe un electrod solid, până când intensitatea curentului de electroliză scade la valoarea curentului rezidual.

Sensibilitatea analizei prin redizolvare depinde de concentrația amalgamului, pe care o realizăm în etapa de concentrare. Dacă în cursul electrolizei, agitația soluției este uniformă, fluxul substanței spre suprafața electrodului este constant; concentrația amalgamului format se poate reda cu formula aproximativă dedusă de Delahay și colaboratorii:

$$C_{amalgam} = \frac{3it}{4\pi \cdot n \cdot F \cdot r_0^3}$$

unde $C_{amalgam}$ este concentrația metalului în amalgam, i este intensitatea curentului de preelectroliză, t este timpul de preelectroliză și r_0 este raza picăturii de mercur.

Cu ajutorul relației de mai sus, se pot aproxima sensibilitatea analizei prin redizolvare în condițiile date, precum și timpul necesar electrolizei pentru a realiza o concentrare dorită.

Rogers și colaboratorii au stabilit că etapa de electroliză nu trebuie să fie exhaustivă, cu condiția ca ea să efectueze o fracțiune determinată și reproductibilă a substanței de dozat. Aceasta se realizează prin respectarea condițiilor de electroliză: celula, viteza de agitare, timpul de electroliză, așezarea electrozilor. Concentrația substanței se determină cu ajutorul curbelor de etalonare, luate cu o serie de soluții cu concentrații cunoscute.

VI.3. Redizolvarea

Etapa de redizolvare este etapa determinării cantitative propriu-zise și se realizează prin metodele electroanalitice obișnuite, prin polarografie în curent continuu sau alternativ, cronoamperometrie, cronopotențiometrie, coulometrie etc. Frecvent se utilizează cronoamperometria liniară, când se obțin curbe de redizolvare cu vârfuri caracteristice.

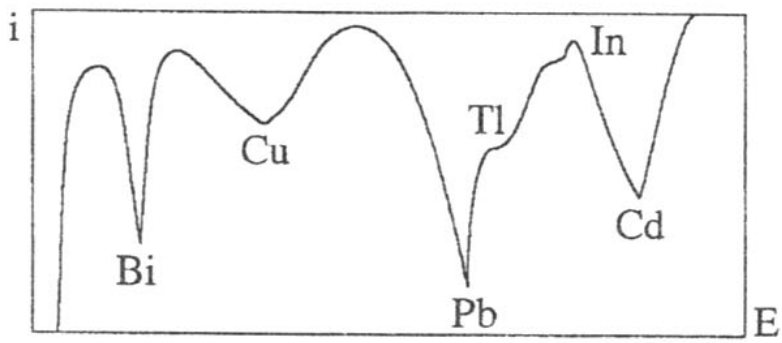


Fig. VI.1.*Curbele de redizolvare prin cronoamperometrie liniară.*
Viteza de baleaj a tensiunii 0,1 V/min. Concentrația inițială a metalelor în HCl 1,5n a fost: Bi^{3+} $1,5 \cdot 10^{-6}$, Cu^{2+} 10^{-6}, Pb^{2+} $5 \cdot 10^{-7}$, Tl^{+} $1,5 \cdot 10^{-6}$, In^{3+} $1,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.
Concentrare pe electrod de mercur cu picătură staționară la -0,8 V, timp de 3 min.

Înălțimea vârfului este direct proporțională cu concentrația amalgamului. Curba de etalonare pentru indiu este redată în figura de mai jos.

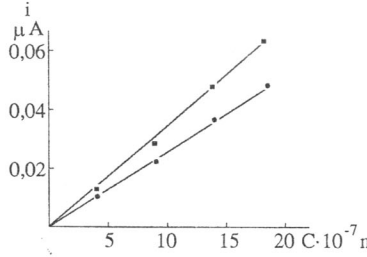


Fig.VI.2. *Curba de etalonare pentru indiu, în cazul dozărilor reprezentate în figura VI.1.*
Ordonata: curentul anodic de redizolvare. Viteza de baleiaj a tensiunii la redizolvare: 1 - 0,8 V/min; 2 - 0,4 V/min. Preelectroliza: 3 min la -0,8 volți cu electrodul de mercur cu picătură staționară.

Metodele stoechiometrice, când se angajează în determinare întreaga cantitate de metal, se realizează pe mai multe căi. Dacă metalul s-a depus pe mercur, mercurul se poate evapora sau se dizolvă în acid, analizându-se soluția rezultată.

O altă posibilitate după preelectroliză este următoarea: electrodul se așează într-o altă soluție de bază de volum mai redus decât aceea din care s-a făcut concentrarea, iar metalul depus se redizolvă anodic, cantitativ. Soluția rezultată se analizează după metodele obișnuite, chimice sau instrumentate. Redizolvarea poate fi urmărită cantitativ și pe cale coulometrică. Se preferă metodele nestoechiometrice, care în ambele etape ale determinării asigură o rapiditate a dozărilor.

VI.4. Aparatură, aplicații

Electrozii de lucru sunt: electrodul de mercur staționar cu suprafață mare, electrodul cu picătură staționară (suspendată sau așezată pe capilară), electrozii solizi amalgamați (Pt, Au, Ag) sau electrodul de platină. Celulele utilizate sunt similare cu cele

folosite în voltametrie, forma lor particulară depinzând de natura electrodului de lucru.

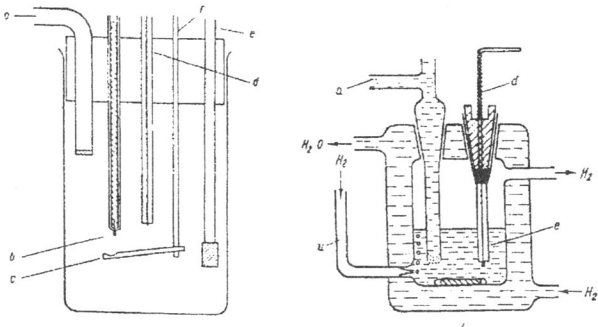


Fig. VI.3. *Celule cu electrod de mercur utilizate în analiza prin redizolvare.*
a) cu picătură suspendată. Picătura se obține cu capilara *d*, se colectează în vasul *C*, apoi cu ajutorul brațului *f* se suspendă pe firul de platină al electrodului *b*;
b) cu picătură staționară, după Kemula (cu termostatare): *a*-sifon electrolitic; *e*-electrodul de mercur staționar. Mercurul se presează în capilară cu ajutorul dispozitivului *d*.

Celelalte părți ale aparaturii depind de metodele de redizolvare folosite.

Dozările în concentrații extrem de mici ($<10^{-9}$ M), ridică probleme de puritate și de manipulare în condiții care să excludă contaminarea probei. Electrolitul indiferent trebuie să fie prezent în concentrație mare pentru a asigura conductibilitatea probei și a reduce fenomenele de migrare.

Se impune purificarea reactivilor folosiți. Principalele metode folosite sunt: schimbul de ioni, electroliza pe catod de mercur, extracția metalelor cu ditizonați, distilarea acizilor volatili, purificarea prin topire zonală. Apa utilizată trebuie să fie triplu distilată. Vasele folosite se clătesc de mai multe ori cu apă triplu distilată, apoi de 3-4 ori cu soluția cercetată, altfel

majoritatea substanței de dozat se pierde rapid prin adsorbție pe pereții vasului, sau proba se contaminează cu substanța conținută anterior în vas.

Analiza prin redizolvare se aplică la analiza urmelor de metale, respectiv a substanțelor pure. S-au dozat Pb, Cd, Sb, In ($<10^{-6}$ %) în zinc pur; sau Cd, Pb, Ti, Bi. Cu (10^{-5} , 10^{-6} %) în uraniu. Procedeul cel mai rapid este preelectroliza pe o picătură de mercur suspendată, apoi redizolvare prin cronoamperometrie liniară. Dozarea unui ion metalic, în concentrație de 10^{-6}, 10^{-7} M, durează 10 minute, în care se includ: preelectroliza, eliminarea oxigenului, și etapa de redizolvare. Precizia variază între 3 și 4%. Metoda s-a extins la analiza unor anioni și la dozarea unor substanțe organice. Acestea din urmă sunt adsorbite pe cărbune activ, din care se prepară un electrod de pastă de carbon. Electrodul este anodizat, obținându-se curbele de oxidare ale substanțelor organice conținute.

VII. METODE VOLTAMETRICE ȘI POLAROGRAFICE DE ANALIZĂ

VII.1. Polarografia convențională

În polarografia obișnuită (potențiostatică), electrodul de lucru este un electrod picător de mercur, căruia i se aplică un potențial constant determinându-se curentul rezultat în funcție de această tensiune. Parametrii fundamentali ai metodei sunt: concentrația soluției, potențialul electrodului de lucru și curentul ce trece prin celulă.

Circuitul polarografic are următoarele părți principale: sursa de tensiune constantă, celulă de electroliză (denumită celulă polarografică) electrozi și dispozitive pentru măsurarea curentului (galvanometru sau aparat de înregistrare).

Cu ajutorul montajului din figura următoare, curbele i–E (polarogramele) se construiesc manual, punct după punct.

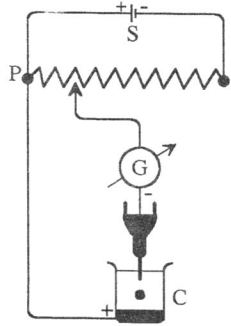


Fig. VII.1. *Schema circuitului polarografic*
S - sursă de curent; P - potențiometru;
C - celulă polarografică; G - galvanometru.

Pentru a reduce durata determinărilor, Heyrovsky și Shikata au construit un aparat automat pentru înregistrarea

polarogramelor, pe care l-au denumit polarograf. Astăzi sunt preferate polarografele cu înregistrare mecanică, la care polarogramele se pot observa direct.

Electrodul de lucru cel mai des folosit este electrodul picător de mercur, care constă dintr-o capilară cu diametrul interior între 0,05 și 0,1 mm prin care se scurge mercur dintr-un rezervor, formând picături uniforme la intervale egale între 3 și 6 s. Electrodul capilară se caracterizează prin doi parametri: viteza de scurgere a mercurului (cantitatea de mercur ce părăsește capilara în unitatea de timp, mg/s) și timpul de picurare t_1 (timpul dintre începutul formării picăturii și căderea ei).

Viteza de scurgere medie este dată de relația:

$$m = \frac{\rho V}{t_1} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot P}{8 \cdot l \cdot \eta}$$

unde:

P - presiunea efectivă la capătul capilarei;

V - volumul unei picături;

l - lungimea capilarei;

ρ - densitatea mercurului;

η - coeficientul de vâscozitate al lichidului.

În momentul căderii picăturii, greutatea unei picături este egală cu forța care a menținut picătura până la cădere la orificiul capilarei:

$$mt_1 g = 2\pi r\sigma$$

de unde

$$mt_1 = \frac{2\pi r\sigma}{g}$$

Pentru o capilară, produsul dintre viteza de scurgere medie și timpul de picurare (greutatea unei picături), este proporțional cu tensiunea superficială a mercurului (σ), iar pentru o soluție

dată și un potențial dat al electrodului, acesta este constant și independent de înălțimea coloanei de mercur (h).

$$m = k'\left(h - h_0\right) = k' \cdot h_{cor}$$

timpul de picurare este invers proporțional cu m, respectiv cu h_{cor}

$$t_1 = \frac{k'}{h_{cor}}$$

unde h_0 este înălțimea coloanei de mercur la care mercurul încetează să picure, deci, h_{cor} reprezintă înălțimea coloanei de mercur corectată pentru contrapresiunea datorită tensiunii superficiale a mercurului.

Principalele caracteristici ale electrodului picurător de mercur sunt următoarele:

a) electrodul are suprafață mică și se polarizează ușor;

b) suprafața lui se reînnoiește periodic, fenomenele decurg neinfluențate de cele care au avut loc pe picătura precedentă, repetându-se exact la fel și pe picătura următoare. Curentul de electroliză este independent de durata electrolizei pentru $t > t_1$;

c) curentul de electroliză este foarte slab, de ordinul microamperilor. Determinarea se repetă cu aceeași soluție, obținând rezultate reproductibile;

d) supratensiunea mare a hidrogenului permite exploatarea potențialelor nagative fără interferența descărcării ionilor de hidrogen;

e) mercurul este indiferent din punct de vedere chimic față de majoritatea substanțelor, asigurând realizarea proceselor catodice sau anodice pe suprafața sa.

Aplicabilitatea electrodului în domeniul potențialelor pozitive este limitată de solvirea anodică a mercurului, iar

apariția curentului de condensator limitează sensibilitatea metodei polarografice în general.

Pentru mărirea sensibilității determinărilor polarografice, s-au construit electrozi de lucru speciali, cum ar fi electrodul cu picătură suspendată (staționar), electrodul picător rotativ, electrodul cu jet de mercur, electrodul staționar de mercur cu suprafață mare, respectiv diferite tipuri de electrozi solizi, filiformi, de platină, staționari și rotativi, electrodul sub formă de disc rotativ.

Electrodul auxiliar al celulei polarografice este un electrod nepolarizabil, de specia a doua. La determinări de mare precizie se folosesc electrozi de referință obișnuiți (de calomel, clorura de argint) separați de celulă printr-un perete poros sau punte de sare. La determinările analitice curente, rolul electrodului nepolarizabil îl îndeplinește mercurul din fundul vasului, care are suprafață mare. Potențialul acestui electrod depimde de natura și concentrația anionilor din soluție. Poziția polarogramelor i - E față de axa potențialelor depinde de potențialul electrodului auxiliar. Potențialele măsurate se raportează față de potențialul electrodului saturat de calomel (E.S.C.).

Natura curenților polarografici.
Domenii de aplicare ale polarografiei

Curenții observați sunt determinați de două procese independente: modul de transport al substanței electroactive pe suprafața electrodului și procesul de electrod propriu-zis. Admițând că singurul mod de transport al materiei este difuziunea, curentul va fi determinat de viteza difuziunii și va fi numit curent de difuziune; acest curent este proporțional cu concentrația substanței electroactive.

Polarizând electrodul picător de mercur la potențialul dorit, o anumită cantitate de sarcini sunt necesare încărcării stratului dublu electric din interfața mercur-soluție.

Prin circuit va trece un curent care nu depinde de procesele electrochimice controlate de legile lui Faraday, un curent nefaradayc, denumit curent de capacitate, de încărcare sau de condensator. Curentul de capacitate se suprapune curentului de difuziune, îi denaturează valoarea și trebuie eliminat cu ajutorul unor montaje speciale, care permit mărirea sensibilității dozărilor polarografice (polarografia prin baleiaj, polarografia cu impulsuri).

Procesul de electrod depinde și de reacțiile chimice care decurg anterior, paralel sau după reacția electrochimică, deci, curentul depinde și de viteza acestor reacții. Un astfel de curent se numește curent cinetic. Dacă în cursul unei astfel de reacții, substanța inițială se regenerează, vom observa un curent catalitic.

Polarografia permite dozarea depolarizatorilor anorganici și organici în limitele de concentrații cuprinse între 10^{-2} și 10^{-5} moli și în volume foarte mici, de câteva sutimi de mililitru. Este deci o metodă microanalitică, având o precizie de 1-3%. Avantajele ei constau în sensibilitate, rapiditate și consum mic de substanță. Se pot doza și substanțe inactive din punct de vedere electrochimic, coloizi, substanțe tensioactive. Studiul reacțiilor de electrod permite determinarea polarografică a constantelor de formare a complecșilor, a indicelui de coordinație, a parametrilor cinetici ai reacțiilor. Polarografia este un mijloc de cercetare a structurii combinațiilor anorganice și organice. Determinarea curentului de difuziune servește la indicarea punctului de echivalență a titrărilor ampermetrice și biamperometrice.

Teoria curentului de difuziune. Relația lui Ilkovic

Ecuația care redă dependența curentului de difuziune de diferiți parametri care îl determină, a fost dedusă prima dată de Ilkovic în 1934.

După Ilkovic, valoarea curentului instantaneu este:

$$i_d = 0,732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

unde: m este exprimat în g/s, C în mol/ml, iar t reprezintă timpul de la începutul formării picăturii. În polarografie, C se exprimă în mmol/ml și viteza de scurgere a mercurului în mg/s.

Introducând aceste unități, precum și valoarea numerică a constantei lui Faraday, obținem curentul în μA:

$$i_d = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

Curentul crește proporțional cu $t^{1/6}$, iar curba i - t este o parabolă de ordinul 6 pentru fiecare picătură.

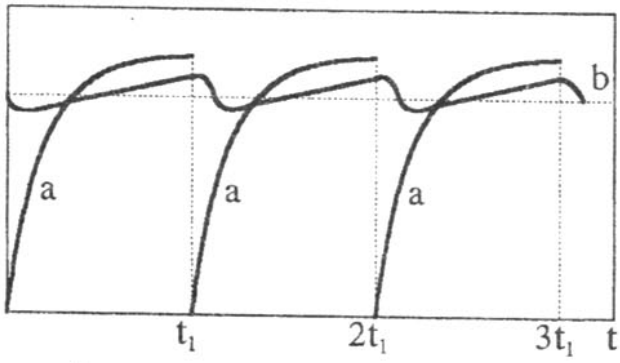


Fig.VII.2. *Curentul instantaneu (a) și cel mediu (b) arătat de galvanometru, t_1-timpu de picurare*

În polarografia experimentală se utilizează galvanometre cu o perioadă de oscilație mai lungă (4-8s) sau înregistratoare care înregistrează doar oscilații mici în jurul curentului mediu. Acest curent mediu este definit prin ecuația:

$$\overline{i_d} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i_d dt$$

t_1 fiind timpul de picurare (intervalul de timp între căderea a două picături succesive) și este egal cu:

$$\overline{i_d} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6}C$$ – ecuația lui Ilkovic

Curentul limită de difuziune este curentul mediu determinat experimental.

Comparând curentul instantaneu la timpul t_1 cu valoarea curentului mediu, observăm că:

$$\overline{i_d} = \frac{6}{7} i_d$$

Ecuația lui Ilkovic se descompune în două părți. Prima parte este caracteristică depolarizatorului și se numește constanta curentului de difuziune. Ea este egală cu:

$$I = 607nD^{1/2}$$

$$I = \frac{i_d}{C \cdot m^{2/3} t_1^{1/6}}$$

Cealaltă parte o constituie produsul $m^{2/3} \cdot t^{116} = K$, denumit constanta capilară, caracteristic capilarei folosite. Ecuația lui Ilkovic se poate scrie sub forma:

$$\overline{i_d} = K \cdot I \cdot C$$

Factorii care determină mărimea curentului de difuziune

Concentrația dipolarizatorului (C). Dacă parametrii din ecuația lui Ilkovic se mențin constanți, curentul de difuziune este proporțional cu concentrația depolarizatorului:

$$\overline{i_d} = KC$$

și graficul $\overline{i_d} = f(C)$ este o dreaptă care trece prin origine. Relația este valabilă, indiferent de natura depolarizatorului (cation, anion sau moleculă), cu condiția ca curentul observat să fie curent de difuziune.

Coeficientul de difuziune (D) depinde de natura depolarizatorului și de mediu. Doi ioni în condiții identice (același C, n și capilară) dau curenți de difuziune diferiți. Raportul lor este egal cu $\sqrt{D_1/D_2}$. Acest raport nu diferă mult de

unitate, pentru că valorile lui D au același ordin de mărime (10^{-5} cm^2s^{-1}) pentru majoritatea depolarizatorilor.

Numărul de electroni participanți (n). Curentul de difuziune este direct proporțional cu numărul de electroni participanți la reacția de electrod. Această constantă se poate determina pe baza ecuației lui Ilkovic. Metoda prezintă avantajul față de analiza logaritmică a undei polarografice, că nu este condiționată de reversibilitatea procesului de electrod, în schimb necesită cunoașterea valorilor numerice ale celorlalți parametri din ecuația lui Ilkovic, curentul măsurat trebuind să fie exclusiv curent de difuziune.

Constanta capilară. Curentul de difuziune este direct proporțional cu $m^{2/3}t_1^{1/6}$ caracteristice fiecărei capilare. Pe baza ecuației lui Ilkovic, curentul de difuziune depinde de toți parametrii care determină valorile lui m și t_1 și anume: caracteristicile geometrice ale capilarei, înălțimea coloanei de mercur, potențialul electrodului picător.

Viteza de scurgere m este direct proporțională cu raza capilarei r. Înlocuind în ecuația lui Ilkovic și notând termenii constanți cu k, obținem:

$$\overline{i_d} = k \cdot r^{2/3}$$

Curentul de difuziune este direct proporțional cu $r^{2/3}$. Atât m cât și t_1 depind de presiunea hidrostatică a mercurului: m este direct proporțional, iar t_1 este invers proporțional cu această presiune:

$$m = k' \cdot P$$

$$t_1 = \frac{k'}{P}$$

$$m^{2/3}t_1^{1/6} = k \cdot P^{2/3} \cdot P^{-1/6} = k \cdot P^{1/2}$$

Curentul de difuziune este direct proporțional cu $P^{1/2}$ sau cu $h^{1/2}$, unde h este înălțimea corectată a coloanei de mercur:

$$\overline{i_d} = k\sqrt{h}$$

Curentul de difuziune este direct proporțional cu radicalul din înălțimea coloanei de mercur, respectiv cu valoarea ei corectată, $h-h_0$. Diferiți curenți polarografici depind diferit de înălțimea coloanei de mercur.

Atât viteza de scurgere, cât și t_1 depind de tensiunea interfacială mercur-soluție, deci de potențialul electrodului. Curba t_1 - E este identică cu curba electrocapilară a mercurului, așa cum se vede din graficul de mai jos.

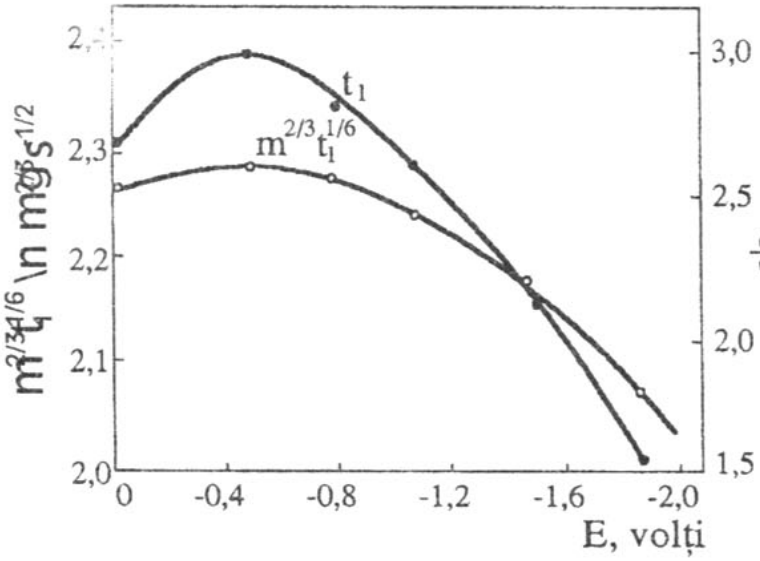


Fig.VII.3. *Variația timpului de picurare, respectiv a produsului $m^{2/3}t_1^{1/6}$ în funcție de potențialul electrodului picurător.*

Produsul $m^{2/3}t_1^{1/6}$ în funcție de E variază analog cu curba electrocapilară, dar în mai mică măsură. Până la -1,0 volți este aproape constant, apoi scade. Curentul de difuziune va fi maxim la potențialul încărcării nule, iar spre valori mai negative, scade ușor.

Temperatura influențează valorile lui D, m și t_1 din ecuația lui Ilkovic. Coeficientul de temperatură a curentului de difuziune se obține derivând ecuația lui Ilkovic în raport cu T. Valoarea lui este +1,63%, la o creștere a temperaturii cu 1^0C. Experimentul s-a găsit 1,7%. Pentru determinări exacte, celula polarografică trebuie să fie termostatată cu o precizie de cel puțin $\pm 0{,}5^0$C.

Ecuația undei polarografice. Procese reversibile

Deducerea ecuației undei polarografice (curba i–E) înseamnă stabilirea relațiilor dintre concentrația depolarizatorului și potențialul electrodului. Presupunem că singurul mod de transport de materie spre suprafața electrodului este difuziunea și că procesul de electrod este reversibil, adică ecuația lui Nernst este valabilă putând aplica considerații termodinamice.

Ecuația undei catodice

Considerând procesul electrochimic:

$$ox + ne^- \rightleftarrows red$$

și să presupunem că inițial numai ox este prezent, și atât ox cât și red sunt solubile. Potențialul electrodului depinde de activitatea acestor specii de pe suprafața electrodului (notat cu indice zero) conform ecuației lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]_0}{[red]_0}$$

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]_0}{[red]_0}$$

unde E_0 și E_0' reprezintă potențialul normal redox, respectiv potențialul redox formal al sistemului redox $ox \rightleftarrows red$.

Dacă potențialul electrodului picurător diferă de cel definit de ecuația de mai sus, prin sistem trece curent până când pe suprafața electrodului raportul concentrațiilor se stabilește la valoarea de echilibru. ox se transformă în red, prin acceptare de electroni de la electrodul picător, electronii se deplasează prin circuitul exterior dinspre anodul nepolarizabil spre catod (curent catodic). Din acest moment $[ox]_0 < [ox]$. Curentul mediu este menținut de difuzia lui ox spre suprafața electrodului și va fi proporțional cu $[ox] - [ox]_0$.

$$\bar{i} = k\left([ox] - [ox]_0\right)$$

unde k este constanta lui Ilkovic, cu valoarea:

$$k = 607nD_{ox}^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6}$$

Produșii de reacție difuzează de pe suprafața electrodului. Dacă are loc formarea de amalgam (cu Na, K, Zn, Cd, Pb, Tl), acesta este transportat prin difuziune spre interiorul picăturii, dacă forma redusă nu formează amalgam (Fe^{2+}, Sn^{2+}, substanțe organice), aceasta difuzează spre interiorul soluției. Curentul de difuzie se poate reda prin relația:

$$\bar{i} = k'\left([red]_0 - [red]\right)$$

Inițial numai ox este prezentă, deci [red]=0 și vom avea:

$$\bar{i} = k'[red]_0$$

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF}\ln\frac{k[ox] - \bar{i}}{\bar{i}} \cdot \frac{k'}{k}$$

Se atinge valoarea limită a curentului de difuziune în momentul când [ox] ajuns la suprafața electrodului se reduce complet. În acest moment $[ox]_0=0$ și rezultă:

$$\bar{i}_d = k[ox]$$

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}$$

Deoarece $\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}$ se poate egala cu unitatea, avem:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$$

$$E = E_0' + \frac{0.059}{n}\log\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$$

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_d}{10^{\frac{(const - E_0')n}{0.059}} + 1}$$ – forma matematică generală a unei unde catodice reversibile.

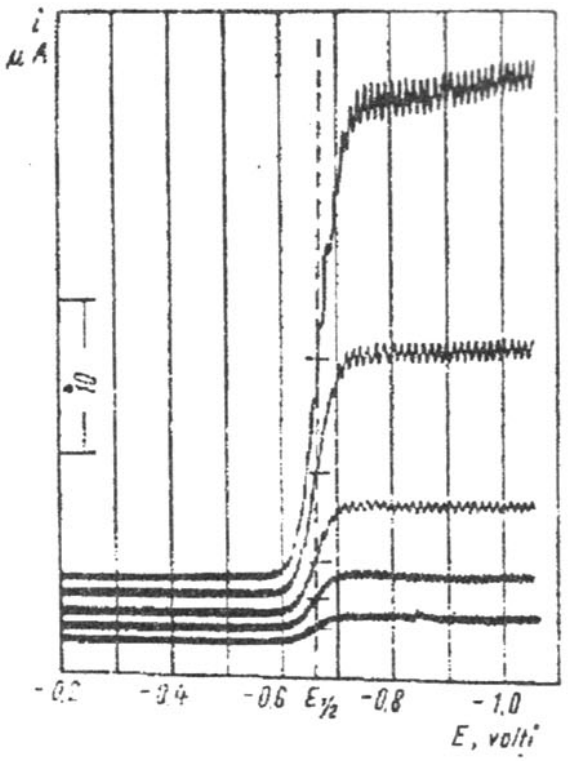


Fig. VII.4. *Unde catodice reversibile. Polarogramele ionului Cd^{2+} în concentrație crescândă.*

Dacă E este mult mai pozitiv decât $E^{0\prime}$, valoarea numitorului din fracția de mai sus este mare și $\bar{i} = 0$. $[red]_0$ are o valoare mică și $[ox]_0$ este constantă.

$$E = const - \frac{0,059}{n} \log [red]_0$$

$$E = const - \frac{0,059}{n} \log \bar{i}$$

$$\bar{i} = 10^{\frac{(const-E)n}{0,059}}$$

În cealaltă parte a polarogramei $\bar{i}$ crește exponențial cu E. În regiunea platoului superior al treptei polarografice, E este mult mai negativ decât E_0, și deci $\bar{i} = \bar{i}_d$.

Potențialul corespunzător punctului de inflexiune al polarogramei se numește potențialul jumătății de undă sau potențialul de semindă ($E_{1/2}$)

$$E_{1/2} = E'$$

iar ecuația undei catodice reversibile se poate scrie astfel:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$$

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}$$

sau pentru $\mu=0$:

$$\left(E_{1/2}\right)_{\mu=0} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}$$

Dependența lui $E_{1/2}$ de forța ionică a soluției nu depășește câțiva milivolți. Potențialul de semiundă nu depinde de concentrația depolarizatorului și este o constantă fizico0-chimică bine definită a sistemului redox dat.

Dacă forma redusă nu formează amalgam, $E_{1/2}$ este egal cu potențialul redox formal al cuplului redox $\left(\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \approx 1\right)$, respectiv cu potențialul normal redox ($\mu=0$).

Ecuația undei anodice

Curentul de difuzie anodic se poate reda cu ecuațiile:

$$-\bar{i} = k'\left([red] - [red]_0\right)$$

$$-\bar{i} = k[ox]_0$$

Notând curentul limită anodic cu $\bar{I_0}$, obținem:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}}{\bar{I_d} - \bar{i}}$$

Forma polarogramei anodice este identică cu cea catodică și are aceleași proprietăți.

Metodologia polarografică

Analiza calitativă a depolarizatorilor se bazează pe identificarea potențialului de semiundă. Se înregistrează polarograma substanței în diferite soluții de bază și pe baza potențialelor de semiundă se identifică substanța necunoscută cu ajutorul unor tabele.

Analiza cantitativă se bazează pe proporționalitatea dintre curentul limită de difuziune și concentrația depolarizatorului. Analiza cantitativă este legată de măsurarea și interpretarea înălțimii treptelor. Înălțimea treptei se determină pe calea grafică cu ajutorul unor procedee care depind de forma undei polarografice.

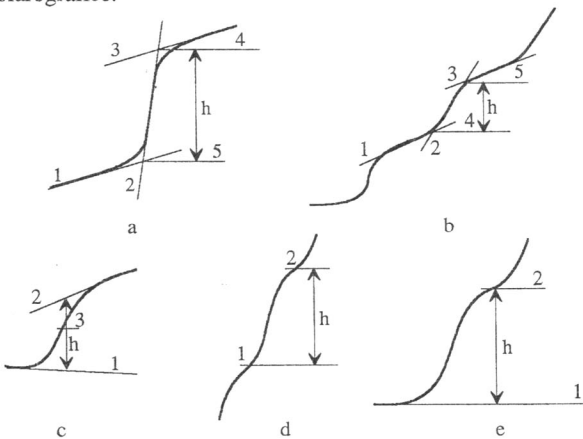


Fig. VII.5. *Metode grafice pentru determinarea înălțimii treptei.*

Cifrele indică succesiunea desemnării liniilor auxiliare. Liniile 3, 2 și 1 se trag prin punctele de inflexiune. Concentrația substanței se calculează din înălțimea treptei prin două metode diferite.

Metoda absolută: concentrația se calculează din ecuația lui Ilkovic, dacă se cunosc toate mărimile care determină valoarea constantei k; metoda este rapidă, dar precizia este moderată.

Metodele comparative elimină din calcul valoarea constantelor k prin compararea înălțimii treptelor h_1 și h_2

obținute cu două soluții de concentrație diferită C_1 și C_2, dintre care una cunoscută, iar cealaltă este concentrația soluției de dozat. Pe baza ecuației lui Ilkovic, avem:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{kC_1}{kC_2}$$

de unde:

$$C_1 = C_2 \frac{h_1}{h_2}$$

După modul de realizare a comparării deosebim mai multe procedee:

a) Metoda soluțiilor standard sau a curbei etalon.

Se determină înălțimea treptelor polarografice la o serie de soluții de concentrație cunoscută, care în privința celorlalți ioni au compoziție aproape identică cu substanța pe care o analizăm și apoi se reprezintă înălțimea undelor în funcție de concentrațiile respective. Concentrația soluției necunoscute se stabilește cu ajutorul curbei de etalonare. Dacă se schimbă capilara, se face o nouă etalonare. Metoda se aplică și atunci când nu există o strictă liniaritate între i_d și C.

b) Metoda adaosului de soluție standard.

Calculul se bazează pe creșterea înălțimii undei la adaosul unei cantități cunoscute dintr-o soluție standard la proba de cercetat. Aceasta se poate face prin două căi folosind o singură cotă-parte sau două porțiuni din soluția de determinat. În primul caz se polarografiază un volum V al soluției de concentrație necunoscută C_x și se determină înălțimea undei obținute (h_x). Apoi se adaugă acestei soluții un volum v dintr-o soluție de concentrație cunoscută (c) și se determină din nou înălțimea undei polarografice (h). Vom avea următoarele relații:

$$h_x = k \cdot C_x$$

$$h = k\frac{V \cdot C_x + v \cdot C}{V + v}$$

$$k = \frac{h(V+v)}{V \cdot C_x + v \cdot C}$$

$$C_x = \frac{h_x}{k} = \frac{h_x \cdot v \cdot C}{h \cdot v + V(h - h_x)}$$

După alt procedeu, se utilizează două probe, de volume identice V ale soluției de determinat. Soluția standard se adaugă la una din probe, după care ambele se diluează la același volum și se polarografiază. Dacă concentrația substanței adăugate este C, iar înălțimile undelor polarografice obținute sunt h_1 și h_2 vom avea relația:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_x + C}{C_x}$$

$$C_x = \frac{C \cdot h_2}{h_1 - h_2} = \frac{C \cdot h_2}{\Delta h}$$

Această variantă prezintă avantaj dacă este necesară o singură determinare sau determinări în serii mici, sau când soluția conține un precipitat. Cantitatea acestuia fiind identică în ambele probe, eroarea datorită adsorbției se compensează. Ambele variante presupun liniaritate între înălțimea undei și concentrație.

c) Metoda ionului pilot

Înălțimea undei substanței de dozat se compară cu unda unui ion străin (ion pilot), care se adaugă în concentrație cunoscută. Potențialele de semiundă trebuie să difere pentru ca pe polarogramă să apară două unde distincte. Se poate determina concentrația plumbului folosind cadmiu drept ion-pilot. Se stabilește curba de etalonare cu o serie de soluții care conțin aceeași cantitate de cadmiu și cantități diferite de plumb. Soluției necunoscute i se adaugă aceeași cantitate de Cd care s-a folosit și la etalonare. Metoda se utilizează în cazurile când apare

necesitatea efectuării unei singure dozări sau a unor serii foarte reduse. Metoda presupune egalitatea coeficienților de difuziune a celor doi ioni. Dacă această condiție nu se îndeplinește, se determină experimental raportul $\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ a celor doi ioni și se ia în corecție. Metoda elimină erorile datorate variației temperaturii și a altor parametri. Numărul de ioni-pilot este redus.

d) Metoda probei standard; polarograma substanței de dozat se compară cu polarograma unei soluții preparate dintr-o probă standard, care are compoziție identică cu proba și în care cantitatea elementului de dozat este cunoscută cu mare precizie. Influența ionilor străini este aceeași în ambele determinări.

VII.2. Voltametrie hidrodinamică

Voltametria hidrodinamică reprezintă acea parte a metodelor voltametrice în care curbele curent-potențial (voltamogramele) sunt obținute folosind electrozi de lucru hidrodinamici. Prin electrod hidrodinamic înțelegem următoarele tipuri de electrozi:

– un electrod staționar plasat într-o soluție agitată;
– un electrod (sub formă de disc, inel) ce este rotit cu o viteză mare într-o soluție staționară;
– un electrod plan, conic, tubular, plasat într-un flux din soluția de analizat.

Voltmetria hidrodinamică cu electrozi rotitori

Se folosesc următoarele tipuri de electrozi rotitori:

– electrodul disc rotitor;
– electrodul inel rotitor;

– electrodul disc-inel rotitor.

În figura următoare se prezintă electrodul disc rotitor și electrodul inel-disc rotitor.

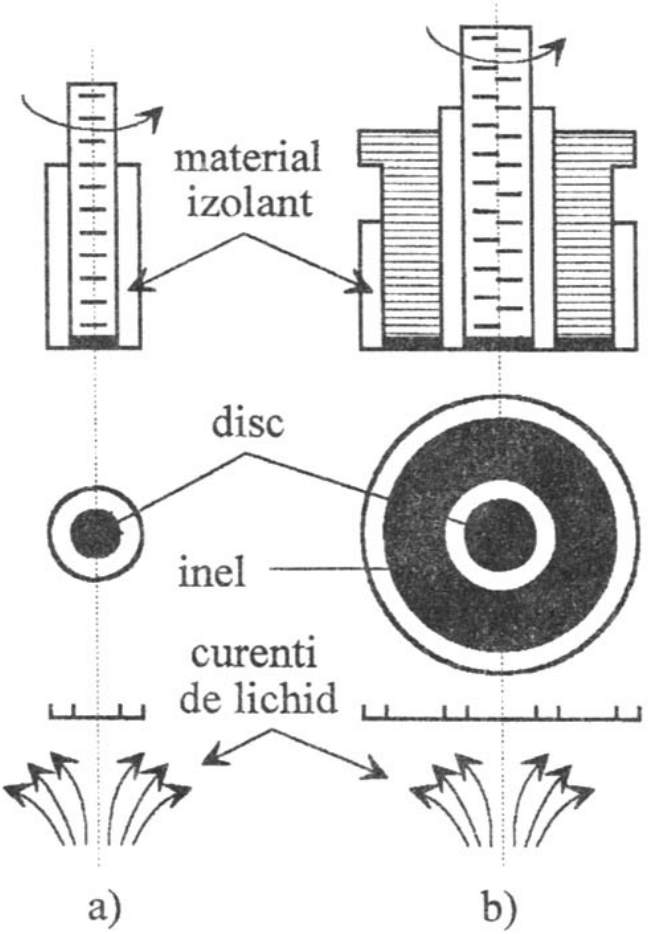


Fig. VII. 6. *Electrozi rotitori utilizați în voltametrie:*
a) electrodul disc rotitor; b) electrodul inel-disc rotiror.

Discul sau inelul acestui tip de electrozi este dintr-un material conductiv (platină), fixat într-un material izolator (teflon).

Rotația electrodului în jurul propriei axe trebuie să se facă cu precizie, fără vibrații.

Considerăm că la electrod are loc reacția de reducere reversibilă:

$$ox + ne^- \overrightarrow{\leftarrow} red$$

Considerăm că viteza de rotație a electrodului este aleasă, încât transportul prin convecție a speciei electroactive la suprafața electrodului, să se facă în condiții de curgere laminară.

După stabilirea echilibrului și pentru o valoare a potențialului aplicat electrodului suficient de negativă (mai negativă decât valoarea $E_{1/2}$ pentru cuplul redox respectiv), valoarea curentului limită $i_{l,c}$ este dată de ecuația lui Levich:

$$i_{l,c} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_{ox}^{2/3} \omega^{1/2} \vartheta^{-1/6} C_{ox}$$

unde ω este viteza unghiulară de rotație a discului ($\omega=2\pi N$, N reprezentând rotații pe secundă), ϑ, vâscozitatea cinematică a fluidului (cm^2s^{-1}), A suprafața electrodului (cm^2) și D_{ox} coeficientul de difuzie al speciei electroactive (cm^2s^{-1}).

Pentru soluții apoase nu se folosesc viteze de rotație mai mari de 5000 rotații/minut, deoarece la viteza de rotație mai mare, curgerea lichidului la suprafața electrodului nu mai este laminară (devine turbulentă), iar curenții măsurați sunt mult mai mari.

Ecuația generală a unei voltamograme înregistrate cu un electrod disc rotitor este:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{2/3} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{l,a} - i}$$

Această ecuație corespunde situației când în soluția de analizat sunt prezente simultan atât forma ox, cât și forma red a unui cuplu redox ireversibil, $i_{l,c}$ și $i_{l,a}$, fiind curenții limită catodic și respectiv anodic. Pentru o soluție în care este prezentă numai forma red, din ecuația de mai sus dispare termenul $i_{l,c}$, iar pentru o soluție în care etse prezentă numai forma ox va dispare termenul $i_{l,a}$.

Voltamogramele înregistrate folosind un electrod rotitor, comparativ cu cele înregistrate folosind un electrod fix, plasat

într-o soluţie agitată, sunt de calitate mai bună, curentul măsurat fiind mai stabil şi prezentând mai puţine oscilaţii datorită zgomotului de fond. Aceasta se explică prin faptul că transportul prin convecţie al speciei electroactive spre suprafaţa electrodului, se face în condiţii mai reproductive în primul caz decât în cel de al doilea. Grosimea stratului de difuzie scade, rezultând curenţi limită cu valori mai mari, comparativ cu cei obţinuţi pentru electrozi staţionari în soluţii agitate.

Electrodul inel-disc rotitor. Discul rotitor poate fi utilizat pentru a genera electrochimic specii reactive care sunt determinate în momentul în care sunt transportate prin curgere laminară la suprafaţa inelului. Această tehnică este utilizată pentru studiul unor mecanisme de reacţie, deoarece la electrodul sub formă de inel pot fi determinaţi intermediari electroactivi ai unor reacţii chimice omogene cuplate.

Voltametrie cu alţi electrozi hidrodinamici

Un electrod plan, conic sau tubular plasat într-un flux de lichid este considerat un electrod hidrodinamic. Levich a dedus următoarele ecuaţii pentru curenţii limită înregistraţi pentru:

– *un electrod plan*, la care curgerea se face de-a lungul suprafeţei lui

$$i_l = 0,68 \cdot n \cdot F \cdot b \cdot l^{1/2} D^{2/3} U^{1/2} \vartheta^{-1/6} C$$

unde U este viteza fluxului, ϑ vâscozitatea cinematică, b lăţimea electrodului, măsurată perpendicular pe direcţia de curgere şi l lungimea electrodului; ceilalţi termeni au semnificaţia cunoscută;

– *un electrod conic*

$$i_l = 0,77 nFAl^{-1/2} D^{2/3} U^{1/2} D^{-1/6}$$

unde A este suprafaţa laterală a conului şi l distanţa de la vârful conului la bază (măsurată pe marginea conului).

Pentru un flux de lichid care circulă printr-un electrod tubular a fost derivată ecuația:

$$i_l = 2,01 \cdot n \cdot F \cdot \pi \cdot r^{2/3} l^{2/3} U^{2/3} V_0^{1/3} C$$

unde r este raza interioară a electrodului tubular, l lungimea sa, V_0 viteza liniară maximă a fluxului de lichid, iar C și D sunt concentrația, respectiv coeficientul de difuzie al speciei electroactive.

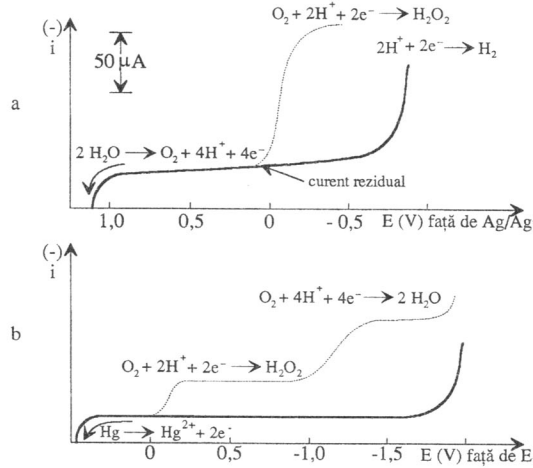


Fig. VII. 7. *Voltamograme hidrodinamice înregistrate pentru o soluție de electrolit suport care conține dizolvat oxigen (linia punctată) și aceeași soluție din care s-a îndepărtat oxigenul (linia continuă).*

Sunt și alte variante de electrozi staționari utilizați într-un flux de lichid; de exemplu, doi electrozi plani plasați față în față sau un electrod plan spre care este dirijat perpendicular un flux de lichid.

Toate aceste tipuri de electrozi staționari plasați într-un flux de lichid sunt deosebit de utile pentru efectuarea unor determinări continue ale unor specii electroactive prezente în fluxurile respective. Aceste tipuri de electrozi hidrodinamici sunt utilizate pentru controlul unor procese industriale sau ca detectori electrochimici în cromatografia de lichide de înaltă performanță, în analiza în flux ori în analiză prin injectare în flux.

Electrodul de oxigen

Voltametria hidrodinamică este utilizată pentru determinarea concentrației de oxigen dizolvat dintr-o mare varietate de probe (sângele unui pacient, ape reziduale, ape potabile etc.).

Oxigenul dizolvat generează o undă de reducere bine definită la folosirea drept electrod de lucru a unui electrod de platină.

Pentru analiza unor probe pure, oxigenul dizolvat poate fi determinat prin măsurarea curentului limită de difuzie înregistrat la un electrod de lucru din platină, introdus în proba respectivă. Curentul măsurat este direct proporțional cu pO_2. Aceste determinări au aplicații foarte reduse, deoarece apar interferențe din partea a numeroase specii, care se reduc pe suprafața electrodului de lucru, la aceleași valori de potențial ca și oxigenul. Interferențele apar și din partea unor agenți tensioactivi, care se pot absorbi pe suprafața electrodului, inhibând reducerea oxigenului.

Interferențele pot fi evitate dacă electrodul de lucru este acoperit cu o membrană permeabilă pentru oxigen. În figura următoare se prezintă schema unui electrod de oxigen.

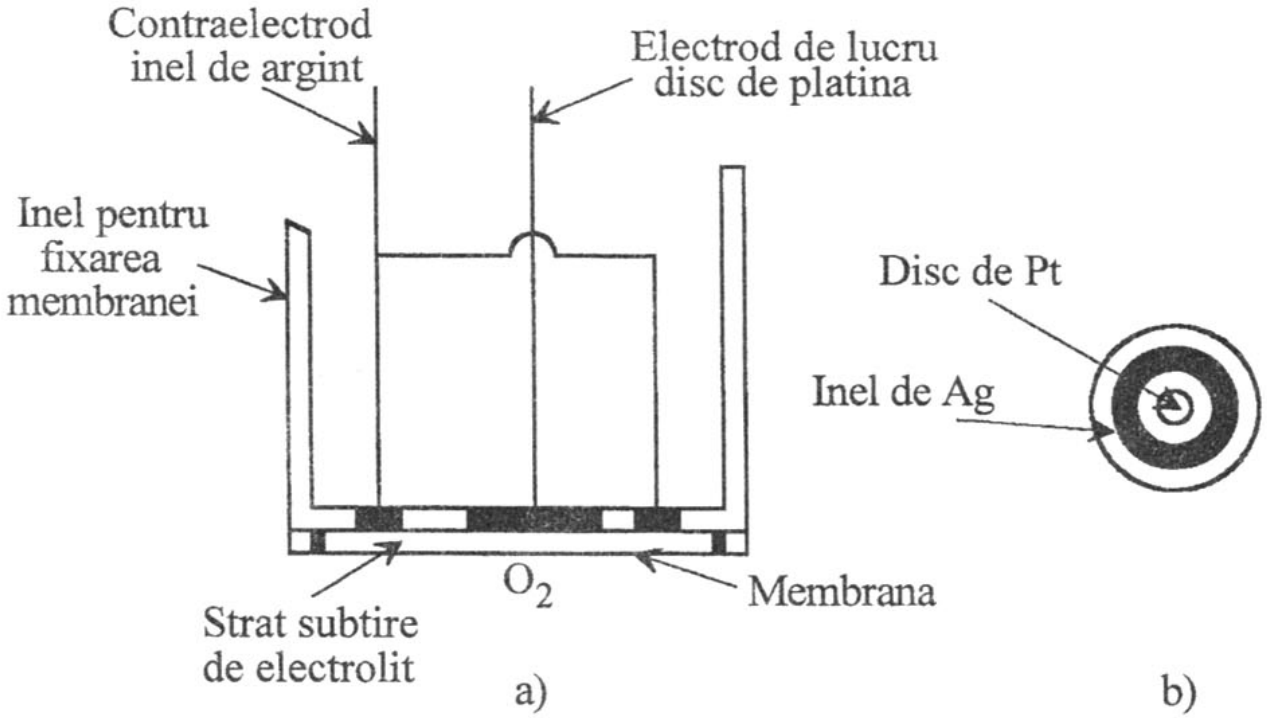


Fig. VII. 8. *Schema electrodului de oxigen.*
a) Vedere în secțiune; b) partea de jos a electrodului

Electrodul pentru determinarea oxigenului constă dintr-un disc de platină (electrodul de lucru), care este înconjurat de un electrod în formă de inel de argint (contraelectrod). Acești electrozi sunt în contact cu un strat subțire de soluție apoasă de clorură de potasiu, care este menținut la suprafața electrozilor de către o membrană din teflon sau polietilenă, permeabilă pentru oxigen.

Între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial constantă, astfel încât electrodul disc de platină să fie la o valoare a potențialului corespunzătoare platoului undei de reducere a oxigenului (–0,6 V față de electrodul Ag/AgCl). Electrodul de oxigen funcționează după principiul amperometriei. La imersarea electrodului în proba de analizat, oxigenul difuzează prin membrană în soluția de clorură de potasiu și apoi este redus la electrodul de platină. Anodul de

argint este oxidat în prezența ionilor Cl^-, formând AgCl care precipită pe suprafața electrodului și deci nu interferă.

Membrana are caracter hidrofob, deci nu permite decât trecerea gazelor dizolvate în soluție, cum ar fi: O_2, CO_2, N_2 iar dintre acestea numai oxigenul se reduce.

Calibrarea electrodului se face prin măsurarea curenților înregistrați pentru soluții în care s-au barbotat amestecuri O_2/N_2 în rapoarte cunoscute. Un alt mod de calibrare constă în măsurarea curentului pentru o probă în care oxigenul a fost îndepărtat complet prin barbotare cu azot și o probă în care concentrația oxigenului corespunde celei de saturație.

Electrozii de oxigen sunt fabricați sub formă de microelectrozi utilizați la determinarea concentrațiilor de oxigen din țesuturi, din sângele arterial sau din sângele venos. Anumite tipuri de electrozi de oxigen, miniaturizați, sunt introduși prin vene, în inima umană, pentru măsurarea conținutului de oxigen în interiorul unei cavități. Există și electrozi de oxigen robuști, folosiți la determinări pe teren a conținuturilor de oxigen din ape de suprafață sau ape reziduale.

VII.3. Voltametria în soluție staționară

Detrerminările se fac în soluții staționare, neagitate, ca și în cazul polarografiei. Cea mai simplă situație este aceea în care la un electrod inert (Au, Pt, Pd, Ir) are loc un proces redox reversibil, cum ar fi:

$$ox + ne^- \overrightarrow{\leftarrow} re$$

pentru care atât ox, cât și red sunt solubili.

Singurul mod de transport al speciilor electroactive la suprafața electrodului îl constituie difuzia. Produșii rezultați în

urma reacției de electrod nu sunt îndepărtați prin convecție de la suprafața acestuia, ca în cazul voltametriei hidrodinamice.

Deci, speciile respective se pot determina la același electrod la care s-au format. Voltametria în soluție staționară se folosește pentru studiul mecanismelor reacțiilor de electrod.

Tehnici la potențial controlat.

a) *Voltametrie cu baleaj liniar rapid de potențial*:
- voltametrie ciclică;
- voltametrie cu impulsuri.

b) *Voltametrie cu trepte de potențial.*

c) *Voltametrie cu pulsuri:*
- voltametrie normală cu pulsuri;
- voltametrie diferențială cu pulsuri;
- voltametrie diferențială cu pulsuri duble.

d) *Voltametrie în curent alternativ*:
- voltametrie în curent alternativ sinusoidal;
- voltametrie în curent alternativ cu unde pătrate.

e) *Voltametrie de stripping (cu redizolvare).*

Tehnici la curent controlat

a) *Cronopotențiometrie.*

b) *Voltametrie de stripping (cu redizolvare).*

Voltametrie ciclică

Voltametria ciclică este utilă pentru studiul speciilor electroactive sau al suprafeței unui electrod, deoarece permite observarea într-un timp scurt, pe un mare domeniu de potențial, a proprietăților redox ale acestora.

Electrodului de lucru *i* se aplică un baleaj liniar de potențial, întâi crescător, apoi descrescător, având forma laturilor unui triunghi isoscel.

Durata unei unde triunghiulare de potențial este de ordinul secundelor sau zecilor de secunde, iar domeniul de potențial în care are loc baleiajul poate fi mai îngust sau foarte larg. Poate fi întregul domeniu de potențial utilizabil la folosirea unui anumit electrod și electrolit suport.

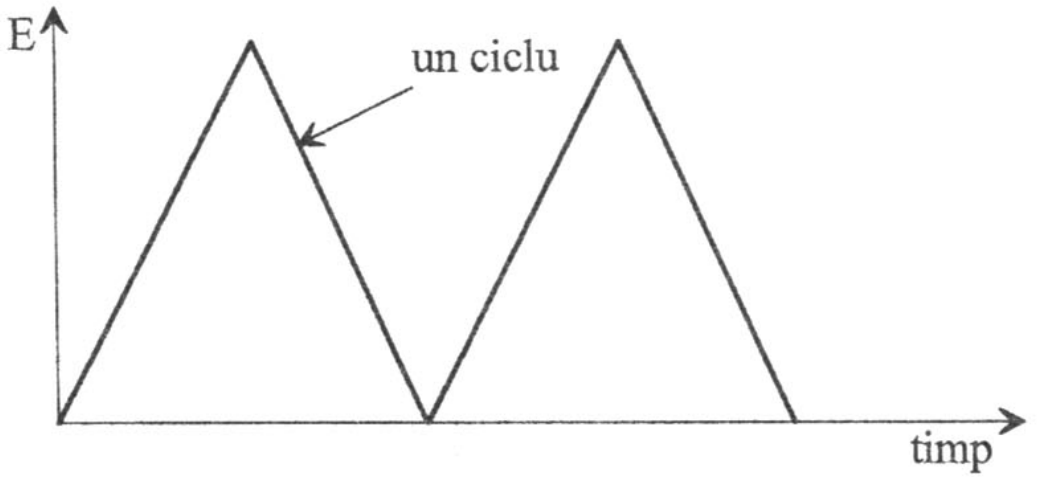


Fig. VII.9. *Forma unor semnale de excitare utilizate în voltametrie ciclică.*

O voltamogramă se poate înregistra la aplicarea unui singur ciclu sau la aplicarea unor cicluri multiple.

În figura VII.10 se prezintă forma unei voltamograme ciclice pentru un ciclu redox reversibil:

$$ox + ne^- \overrightarrow{\leftarrow} re$$

în soluție fiind prezentă numai forma red.

În figura a, putem spune că atunci când potențialul electrodului este suficient de pozitiv, în zona notată cu b începe oxidarea speciei red. Curentul anodic crește rapid (b-d), până când concentrația speciei red la suprafața electrodului scade la zero, determinând formarea unui pic (d). Deși valoarea potențialului continuă să crească, valoarea curentului scade (d-e), deoarece specia red, fiind consumată în reacția de electrod, concentrația acesteia în jurul electrodului a scăzut.

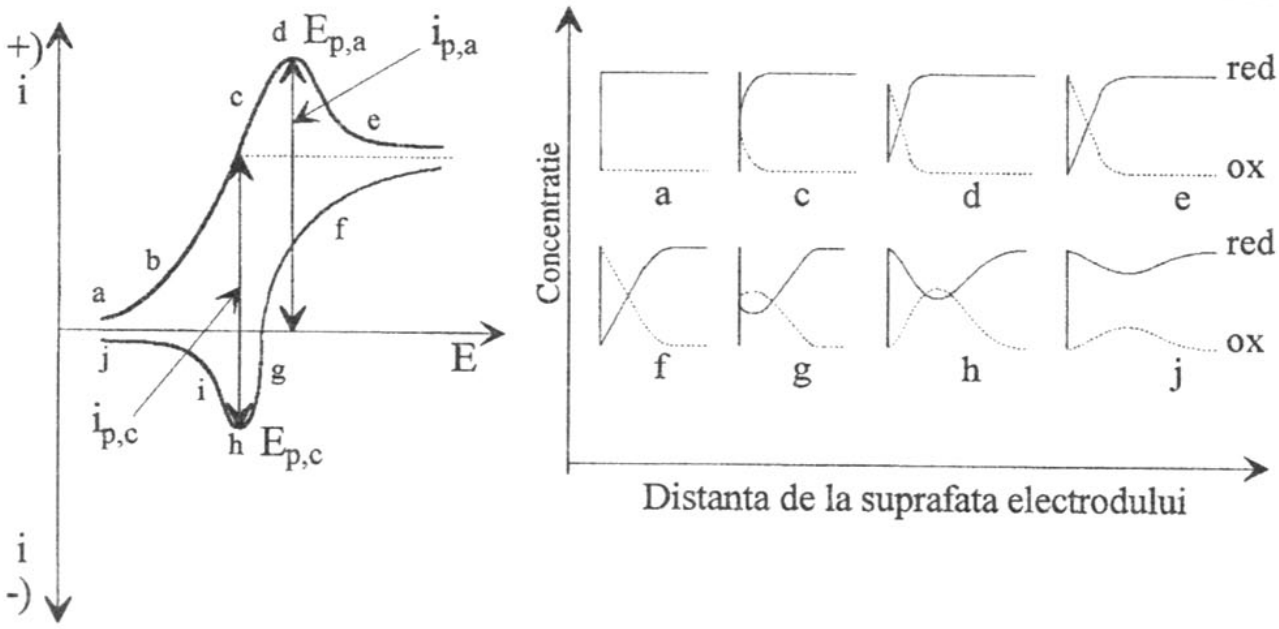


Fig. VII.10. *a) Forma unei voltamograme ciclice. b) Profilul de concentrație al speciilor electroactive în funcție de distanța de la suprafața electrodului, în diferite momente ale înregistrării*

După depășirea valorii maxime a potențialului și inversarea direcției de baleiaj, valoarea acestuia rămâne pozitivă pentru a genera un curent anodic (f).

Când potențialul electrodului devine suficient de negativ, specia *ox* acumulată în zona de la suprafața electrodului este redusă, dând naștere unui curent catodic (g, h, i, j) ce prezintă un pic în punctul h, Fenomenele decurg similar cu cele descrise pentru procesul anodic.

Voltametria ciclică permite generarea rapidă a unei noi stări de oxidare a unei specii în timpul baleiajului de potențial într-un sens, iar apoi determinarea sau studiul unor reacții în care este implicată specia generată, în timpul baleiajului de potențial în sens contrar. Voltametria în soluție staîionară se deosebește de voltametria hidrodinamică, în cazul căreia speciile formate în urma reacțiilor de electrod sunt îndepărtate de la suprafața acestuia.

În figura b se prezintă profilele de concentraţie ale speciilor electroactive (ox şi red) în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului.

La începutul trasării voltamogramei (zona a), concentraţia red la suprafaţa electrodului este egală cu cea din masa soluţiei, iar concentraţia ox este minimă. Pe măsură ce potenţialul devine din ce în ce mai pozitiv, concentraţia speciei *red* la suprafaţa electrodului scade, iar, concentraţia *ox* creşte, ajungându-se la situaţia în care [ox]=[red] (punctul c pe voltamogramă). Această valoare de potenţial corespunde potenţialului standard formal al cuplului respectiv, E^{01}. La valori mai pozitive ale potenţialului, concentraţia speciei red la suprafaţa electrodului scade atingând valoarea zero (d), având loc mai departe o micşorare continuă a concentraţiei speciei red în stratul de soluţie de la suprafaţa electrodului. Acest fenomen determină o mărire a grosimii stratului de difuzie şi deci o extindere a sa în masa soluţiei (zonele e, f).

Din figura b se observă că panta dreptei ce reprezintă variaţia concentraţiei speciei electroactice, în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului scade apreciabil o dată cu extinderea stratului de difuzie în masa soluţiei. Intensitatea curentului este direct proporţională cu mărimea acestei pante, ceea ce explică scăderea intensităţii curentului în zona e a voltamogramei.

În timpul baleiajului spre valori pozitive de potenţial, în zona de la suprafaţa electrodului se acumulează specia ox. După inversarea direcţiei de baleiaj a potenţialului, procesul de oxidare la electrod continuă (zona f), până când potenţialul devine suficient de negativ pentru a permite reducerea speciei ox, ceea ce determină apariţia unui curent catodic, a cărui valoare va creşte pe măsură ce potenţialul electrodului devine din ce în ce

mai negativ. Curentul catodic va avea valoarea maximă atunci când concentrația speciei ox la suprafața electrodului va fi zero (zona h), iar apoi va scâdea, fenomenele decurgând similar cu cele prezentate pentru procesul anodic.

Parametrii cei mai importanți ai unei voltamograme ciclice sunt intensitățile curenților pentru picul anodic, $i_{p,a}$ și pentru picul catodic $i_{p,c}$, precum și valorile potențialelor pentru cele două picuri, $E_{p,a}$ și $E_{p,c}$.

Potențialul formal standard $E^{0\prime}$, pentru un cuplu redox reversibil, va fi dat de relația:

$$E^{0\prime} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$$

Numărul de electroni, n, ce participă la o reacție redox reversibilă poate fi determinat din diferența dintre cele două valori de potențial, $E_{p,a}$ și $E_{p,c}$, pe baza relației:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n}$$

se consideră temperatura de 25^0C.

Valoarea intensității curentului corespunzător piculuii i_p, este dată de relația lui Randles-Sevcik:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C$$

unde C este concentrația speciei electroactive (mol/cm^3), v viteza de baleaj (V$\cdot$s^{-1}), A suprafața electrodului (cm^2), D coeficientul de difuzie (cm$^2\cdot$s^{-1}), iar n este numărul de electroni ce participă la echilibrul redox.

Valoarea i_0 este direct proporțională cu C și cu $v^{1/2}$. O reprezentare a valorilor i_0 în funcție de $v^{1/2}$corespunde unor drepte, atât pentru procesul anodic, cât și pentru cel catodic. Din panta acestor drepte se pot determina coeficienții de difuzie ai speciilor electroactive.

Valorile curenților $i_{p,a}$ și $i_{p,c}$, trebuie să fie comparabile pentru un proces redox reversibil, deci:

$$\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} \approx 1$$

Raportul intensităților curenților este influențat de reacțiile chimice cuplate cu procresele de electrod.

Voltametria ciclică oferă posibilitatea de a genera specii chimice în timpul baleiajului de potențail într-un sens, iar apoi de a le determina în timpul baleiajului de potențial în sens contrar, într-un timp foarte scurt, de ordinul secundelor.

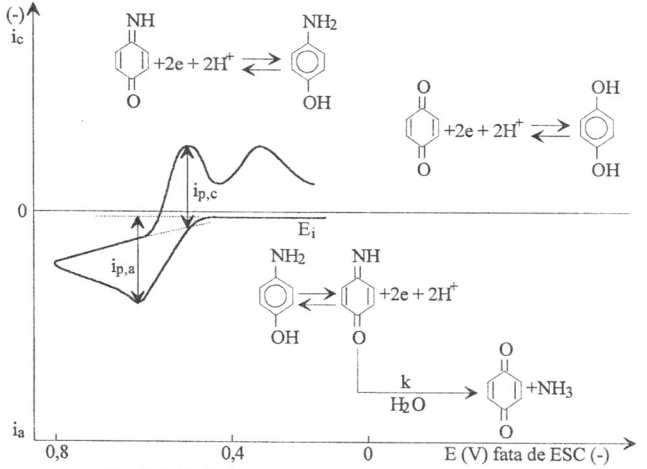


Fig. VII.11. *Voltamograma ciclică a p-aminofenolului în 0,01M H_2SO_4 la un electrod din pastă de carbon.*

În multe reacții electrochimice sunt generate specii chimice care pot reacționa rapid cu componenții mediului, prin

intermediul reacțiilor chimice cuplate (sunt cuplate cu reacția primară de electrod).

Cu ajutorul voltametriei ciclice se pun în evidență reacțiile chimice omogene, cuplate cu reacția de electrod.

Un exemplu al unei reacții electrochimice cuplată cu o reacție chimică apare în cazul p-aminofenolului (voltamograma este prezentată în figura VII.11).

Baleiajul spre valori pozitive de potențial determină apariția unui pic ce corespunde oxidării p-aminofenolului la benzochinimină, care reacționează cu apa formând chinonă. Constanta de viteză a acestei reacții chimice omogene este k. Această reacția reduce concentrația benzochinoniminei în stratul de soluție de la suprafața electrodului și deci cantitatea de benzochinonimină disponibilă pentru a fi redusă la p-aminofenol în timpul baleiajului de potențial în sens invers, va fi mai mică. Curentul ce corespunde reducerii benzochinoniminei va fi mai mic $i_{p,c} < i_{p,a}$.

Gradul în care $i_{p,c,}$ este mnai mic decât $i_{p,a}$ depinde de viteza de baleiaj a potențialului și mărimea constantei k. Pentru o anumită viteză de baleiaj $i_{p,c}/i_{p,a}$ scade pe măsură ce constanta de viteză a reacției chimice k crește. Pentru o anumită constantă de viteză k, raportul $i_{p,\ c}/i_{p,a}$ crește pe măsură ce viteza de baleiaj crește. Voltametria ciclică permite determinarea constantei de viteză pentru o reacție omogenă din raportul $i_{p,c}/i_{p,a}$, la viteze cunoscute de baleiaj ale potențialului.

VII.4. Voltametria de stripping (cu redizolvare)

Această tehnică are o mare sensibilitate și selectivitate a determinărilor.

Se utilizează tehnice de stripping anodic, care constă din următoarele trei etape:

a) *o etapă de concentrare* a speciei de analizat din probă, prin depunere la catod, la un potențial controlat și din soluția agitată. Aceasta este etapa de preelectroliză; depunerea se face, fie în stare liberă pe un microelectrod solid, fie prin formarea unui amalgam pe suprafața unei picături de mercur sau a unui electrod sub formă de strat subțire (film) de mercur. Pe suprafața electrodului de lucru, în etapa de preelectroliză, se depune numai o fracțiune din specia de analizat prezentă în soluție. Această fracțiune trebuie să fie aceeași atât pentru soluțiile etalon, cât și pentru probele de analizat.

b) *o etapă de echilibrare*, în care agitarea soluției sau rotirea electrodului este oprită; în această etapă specia redusă ajunge la echilibru pe suprafața electrodului sau în filmul de mercur.

c) *o etapă de redizolvare*, în care metalul depus pe electrodul de lucru este redizolvat prin oxidare anodică; această etapă se efectuează în soluție neagitată, folosind orice tehnică voltametrică. Se folosește mai mult tehnica cu baleiaj liniar rapid de potențial (în impulsuri); semnalul înregistrat este corelat cu concentrația speciei de analizat din probă; pentru o precizie mai mare, determinările se fac în soluție termostatată.

Tehnica de stripping catodic (mai puțin folosită) constă din aceleași etape, cu deosebirea că specia de analizat este concentrată prin depunere la anod, iar redizolvarea se face prin reducere catodică.

În figura de mai jos este indicat principiul voltametriei de stripping anodic (cum este prezentat de Barendrecht). Voltamograma de stripping este corelată cu polarograma corespunzătoare. S-a lucrat la un potențial inițial de concentrare a speciilor de dozat de -1,3V (față de ESC), la un timp de preelectroliză, τ, de 180s și la un timp de echilibrare τ_e de 60s și la un timp de redizolvare de 130s ($v=10^{-2}V\cdot s^{-1}$). Picul înregistrat în etapa de redizolvare este caracterizat prin mărimile: i_p, E_p și $b_{1/2}$.

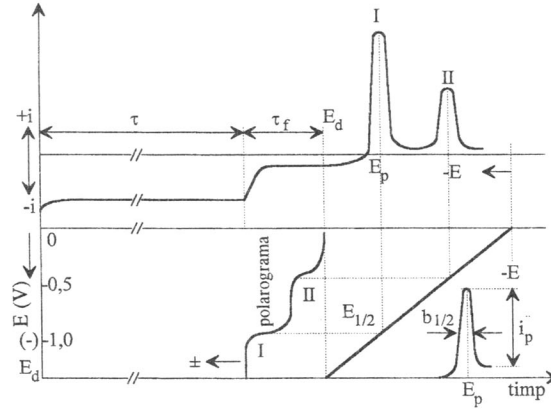


Fig. VII.12. *Principiul voltametriei de stripping anodic.*

Înălțimea picului, i_p, este proporțională cu concentrația analitului, reușind astfel să facem determinări cantitative.

Folosind voltametria de stripping există posibilitatea preconcentrării speciei de analizat la electrodul de lucru, ceea ce are un efect favorabil asupra curentului înregistrat la redizolvare. Acest curent prezintă un raport foarte ridicat între componenta sa faradaycă și componenta sa capacitivă sau cea datorată

impurităților. Voltametria de stripping este cea mai sensibilă metodă voltametrică.

Electrozii de lucru utilizați în această metodă sunt electrodul de mercur sub formă de picătură suspendată și electrodul sub formă de film de mercur.

Pentru a realiza un electrod sub formă de picătură suspendată de mercur, se sudează la capătul unui tub din sticlă cu diametrul exterior de câțiva milimetri și cel interior de aproximativ 1 mm, un fir de platină, cu diametrul de 0,2-0,4 mm. Celălalt capăt al tubului este prevăzut cu un fir conductor care face contactul dintre electrodul de platină și aparatul de măsură. Capătul tubului ce conține firul de platină sudat este șlefuit foarte bine, iar platina este dizolvată superficial (aproximativ 0,1 mm) cu apă regală. Cu ajutorul unei linguriță de sticlă se prelevează de la un electrod picurător de mercur, o picătură, care se atașează la electrodul de platină.

Acest tip de electrod poate fi rotit atât în etapa de preconcentrare cât și în etapa de redizolvare.

Electrodul de lucru sub formă de picătură suspendată de mercur, are dezavantajul că raportul dintre suprafața și volumul său este destul de mic.

Raportul suprafață/volum crește în cazul electrodului sun formă de film de mercur și în special în cazul electrodului sub formă de film subțire de mercur (grosimea filmului de mercur este de ordinul a 100 Å). Electrozii sub formă de film de mercur cu o sensibilitate și o rezoluție mare, datorită difuziei rapide a speciei de analizat în interiorul filmului de mercur la suprafața sa.

Ca suport pentru depunerea filmului de mercur se folosesc următoarele materiale: pastă de carbon, grafit impregnat cu

ceară, grafit pirolitic și cărbune sticlos. Nu s-au obținut rezultate bune la folosirea ca substanță pentru filmul de mercur a nichelului, argintului, platinei.

Rezultate foarte bune se obțin la formarea "în situ" a filmului de mercur. Pentru aceasta, se introduce în probă azotat mercuric 10^{-4} M, astfel încât în etapa de concentrare (preelectroliză) pe suprafața electrodului se depun simultan atât mercurul cât și metalele de analizat.

Depunerea prin electroliză a speciilor de analizat direct pe suprafața unor electrozi (de platină, aur, carbon, iridiu), fără a folosi un film de mercur, nu a dat rezultate satisfăcătoare. La analiza unor amestecuri, selectivitatea scade datorită interdifuziei speciilor concentrate prin electroliză. Această metodă este folosită pentru determinarea unor metale cum ar fi aur, argint, mercur.

Celula de electroliză folosită este formată din trei electrozi: electrodul de lucru, auxiliar și de referință. Dacă electrolitul suport nu este suficient de pur, contaminanții din acesta sunt îndepărtați înainte de efectuarea analizelor, prin preelectroliză, într-o altă celulă, al cărei catod este din mercur.

În etapa de concentrare, fie se agită soluția, fie se rotește electrodul de lucru. Depunerea se face la valori de potențial suficient de negative, astfel încât să se atingă valoarea curentului limită de difuzie al speciei de analizat.

În etapa de echilibrare, se oprește rotirea electrodului de lucru sau agitarea soluției. Electrodul nu trebuie să fie supus nici unei vibrații iar la suprafața sa nu trebuie să existe curenți de lichid. În această etapă are loc omogenizarea amalgamului format. Durata acestei etape depinde de tipul de electrod folosit.

În cazul electrodului sub formă de film de mercur sunt suficiente câteva secunde pentru realizarea echilibrului.

În etapa de redizolvare are loc oxidarea anodică a speciilor de analizat concentrate în mercur, oxidare însoțită de redizolvarea acestora în soluție. Se folosește metoda cu baleiaj rapid de potențial, astfel încât potențialul este baleiat de la valori negative la valori pozitive. Înălțimea picului înregistrat este direct proporțională cu concentrația speciei de analizat din probă.

Datorită folosirii unei etape de preconcentrare, determinările sunt influențate de curentul capacitiv și curentul datorat unor impurități din proba de analizat. La concentrații foarte mici ale speciei de analizat (10^{-10}M) nu mai poate fi neglijat efectul mercurului capacitiv, i_c, asupra curentului măsurat. Curentul faradayc, corelat cu concentrația speciei de analizat, va fi de același ordin de mărime sau mai mic decât curentul capacitiv. Pentru a reduce interferențele datorate curentului capacitiv și pentru a mări sensibilitatea determinărilor, în etapa de redizolvare se folosesc tehnici voltametrice mai eficiente decât voltametria cu impulsuri și anume: tehnici voltametrice cu pulsuri, în curent alternativ sinusoidal sau cu tensiune cu unde pătrate. Astfel, se reduce apreciabil interferența datorită curentului capacitiv, și aceea datorată prezenței unor impurități.

O tehnică interesantă este cea de stripping chimic, când etapa de redizolvare se caracterizează prin aceea că prin electrodul de lucru nu circulă curent, metoda numindu-se și cronopotențiometrie nefaradaycă.

Principiul metodei este următorul: în soluția de analizat se adaugă Ag^{2+} și se face depunerea prin electroliză a speciilor de determinat împreună cu mercurul, pe un microelectrod de lucru

din platină, iar apoi curentul este oprit; metalele din filmul de mercur format pe suprafața electrodului tind să revină în soluție sub formă de ioni, datorită oxidării lor, fie de către Hg^{2+} din soluție, fie de către oxigenul dizolvat. Aceasta determină o variație a potențialului electrodului de lucru în timp, variație corelată cu concentrațiile speciilor de analizat. Potențialul electrodului de lucru este determinat față de un electrod de referință.

În figura următoare, se prezintă curbele E-t și derivatele lor ce corespund analizei de stripping potențiometric pentru o soluție care conține zinc, plumb și cadmiu într-o concentrație de 10^{-7} M fiecare în 0,1M clorură de sodiu.

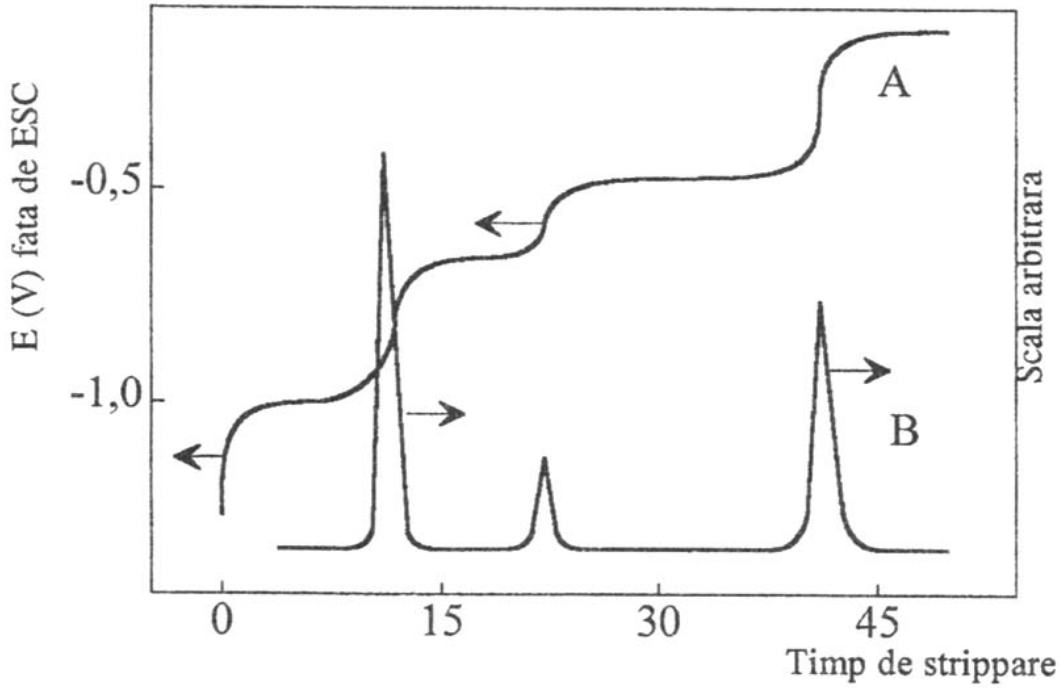


Fig. VII. 13. *Curba E-t înregistrată la analiza de stripping a Zn, Pb și Cd, în concentrații de 10^{-7} M (a) și derivata sa de ordinul I (b).*

Redizolvarea metalelor concentrate în filmul de mercur este foarte selectivă, depinzând de potențialele standard ale acestora. Concentrațiile diferitelor specii sunt determinate din timpii de tranziție.

Bazat pe principiul redizolvării chimice, firma Radiometer (Danemarca) a realizat un aparat de analiză pentru determinarea urmelor de metale grele (Cu, Pb, Cd, Zn) cu o limită de detecție mai mică de 0,2 μg/l. Se pot analiza și probe biologice.

Indiferent de metoda folosită pentru redizolvare, în cazul analizei de stripping există unele interferențe, determinate de:

a) modificarea potențialului de redizolvare datorită formării unor compuși intermetalici; potențialul standard, E^0, al unui compus intermetalic poate fi deplasat la valori mai pozitive decât al metalelor respective; compușii intermetalici se formează fie între metalele depuse la suprafața electrodului, fie între un metal depus și metalul din care este construit electrodul;

b) apariția unor maxime, asemănătoare cu cele din polarografie apariția lor poate fi evitată prin folosirea unor agenți tensioactivi, care dau naștere la alte interferențe;

c) existența unor reacții de schimb, în etapa de concentrare, între un metal din amalgam și un ion al altui metal din soluție; când sunt împreună în proba de analizat Zn^{2+} și Tl^{+}, are loc reacția:

$$Zn(Hg) + 2Tl^{+} \rightarrow 2Tl(Hg) + Zn^{2+}$$

La sfârșitul etapei de prelectroliză, concentrația de Tl(Hg) va fi mai mare, iar concentrația de Zn(Hg) mai mică decât cea corespunzătoare raportului concentrațiilor Tl/Zn din soluția de analizat.

VII.5. Cronopotențiometrie

Cronopotențiometria este o tehnică voltametrică aplicată pentru soluții staționare, în care parametrul controlat este intensitatea curentului. Această tehnică se bazează pe interpretarea curbelor E-t (potențialul electrodului de lucru în funcție de timp).

Se lucrează cu o celulă electrochimică formată din trei electrozi cu un sistem amperostatic plasat între electrodul de lucru și electrodul auxiliar și un sistem potențiometric plasat între electrodul de lucru și electrodul de referință.

Considerăm că în soluția de analizat este prezentă numai specia ox, ce aparține unui sistem redox reversibil; electrodul de cupru funcționează drept catod, iar intensitatea curentului care circulă prin sistem, este constantă. Concentrația speciei ox la suprafața electrodului scade continuu, tinzând spre zero, deoarece soluția nu este agitată. La un moment dat, la suprafața electrodului [ox]=[red], astfel că $E_{el} = E^0_{ox/red}$.

În figura de mai jos, se prezintă aspectul unei cronopotențiograme obținută pentru o soluție acidă de Fe^{3+}, folosind un electrod de lucru din platină. Această cronopotențiogramă are aspectul unei curbe de titrare potențiometrică. Ea a fost obținută în urma unei titrări locale a Fe^{3+}, într-un strat de soluție de la suprafața electrodului, titrantul fiind curentul cu intensitate constantă, i, care circulă prin celulă.

Dependența dintre timpul de tranziție τ și concentrația speciei de analizat este dată de ecuația lui Sand:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot D^{1/2}}{2i}$$

unde A este suprafața electrodului, n numărul de electroni care participă la echilibrul redox, F numărul lui Faraday, D coeficientul de difuzie al speciei electroactive, iar C concentrația acesteia.

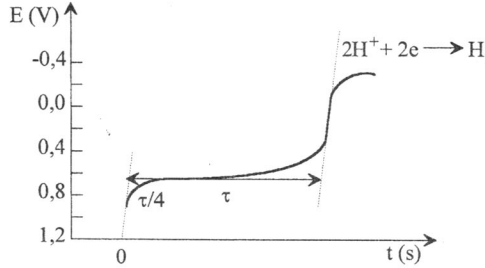


Fig. VII. 14. *Cronopotențiogramă înregistrată pentru o soluție acidă de Fe^{3+}/Fe^{2+}. Electrodul de lucru este din platină*

Ecuația de mai sus ne indică faptul că valoarea $\tau^{1/2}$ este proporțională cu concentrația speciei electroactive. Pentru un electrod staționar, plasat într-o soluție, produsul $i \cdot \tau^{1/2}$ este constant:

$$\frac{i \cdot \tau^{1/2}}{AC} = \frac{1}{2} \cdot \pi^{1/2} nFD^{1/2} = k$$

pentru soluții ce au concentrații cuprinse în domeniul $2 \cdot 10^{-4}$ M ÷ 10^{-3} M.

Pentru cuplul redox Fe^{2+}/Fe^{3+} se respectă ecuația lui Nernst. Pornind de la o soluție ce conține numai Fe^{3+} de concentrație C_{ox}, după un timp t și pentru un curent de intensitate constantă, i, concentrația Fe^{3+} rămasă în soluție va fi dată de relația:

$$C_{ox(0,t)} = C_{ox} - \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2} nFAD_{ox}^{1/2}}$$

și pentru concentrația de Fe^{2+} generată în soluție

$$C_{red(0,t)} = \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2}nFAD_{red}^{1/2}}$$

Aplicând relația lui Nernst, putem scrie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{C_{ox} - t^{1/2}\left(\frac{2i}{\pi^{1/2}nFAD_{ox}^{1/2}}\right)}{t^{1/2}\left(\frac{2i}{\pi^{1/2}nFAD_{red}^{1/2}}\right)}\right]$$

După timpul $t = \tau$, concentrația speciei C_{ox} va fi egală cu zero.

$$C_{ox} = \tau^{1/2}\left(\frac{2i}{\pi^{1/2}nFAD_{ox}^{1/2}}\right)$$

$$E = \left[E^0 + \frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{D_{red}}{D_{ox}}\right)\right] + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)$$

Primul termen al părții din dreapta al ecuației de mai sus este identic cu expresia potențialului de semiundă din polarografie, $E_{1/2}$, iar al doilea termen devine zero la o valoare $t^{1/2} = \tau/4$, astfel încât putem scrie:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)$$

Această ecuație se aplică pentru toate reacțiile de electrod reversibile în care speciile ox și red sunt solubile, incluzând cronopotențiometria catodică la electrod staționar de mercur a ionilor ce pot forma amalgame (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}).

Pentru cuplurile redox reversibile, D_{ox} nu diferă de D_{red}, astfel încât $E_{\tau/4}$ este aproximativ egal cu E^0.

Pentru reacțiile de electrod ireversibile se iau în considerare coeficientul de transfer și constanta specifică de viteză a reacției eterogene.

La înregistrarea unei cronopotențiograme, pentru un amestec ce conține mai multe specii ionice care pot reacționa la electrod, se obțin mai multe puncte de inflexiune. Este necesar ca potențialele standard ale speciilor ce reacționează să fie diferite între ele.

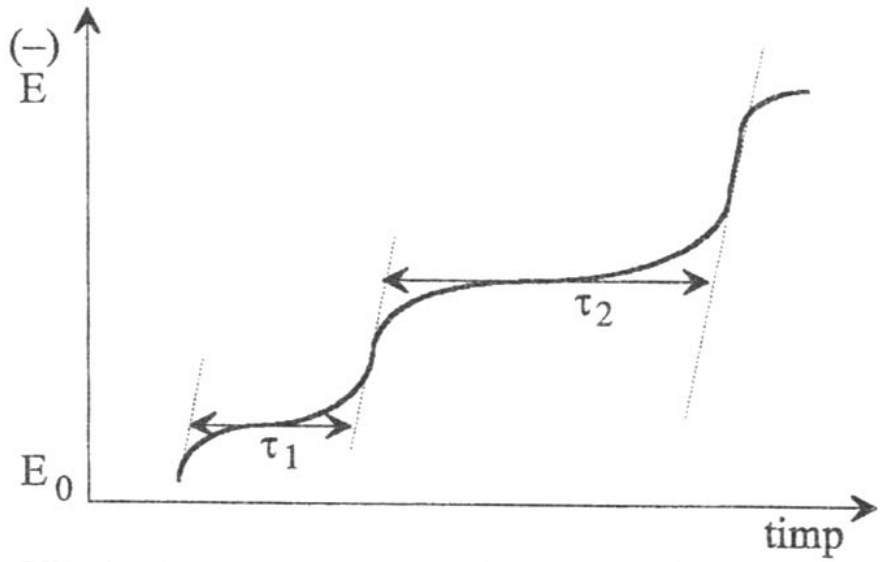


Fig. VII. 15. *Cronopotențiogramă înregistrată la un electrod de platină pentru un amestec care conține doi componenți*

Considerăm că în soluție sunt prezente două specii ox_1 și ox_2, aparținând unor cupluri redox reversibile.

După timpul de tranziție τ_1 urmele de ox_1 vor reacționa cu ox_2, până la al doilea punct de inflexiune. Speciei ox_2 îi corespunde timpul de tranziție τ_2. Ținând seama de aceste fenomene, Berzius și Delahay au obținut pentru relația lui Sand următoarea expresie:

$$\left(\tau_1 + \tau_2\right)^{1/2} - \tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFC_2AD_2^{1/2}}{2i}$$

unde C_2 și D_2 reprezintă concentrația și respectiv coeficientul de difuzie al speciei ox_2.

Considerăm că pentru cele două specii ox_1 și ox_2, valorile coeficienților de difuzie D sunt aproximativ egale, iar n are

aceeași valoare pentru cele două cupluri redox la care aparțin speciile ox_1 și ox_2.

Conform relației lui Sand,

$$\tau_1^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFC_1 AD_1^{1/2}}{2i}$$

astfel că pentru cazul în care $[ox_1]=[ox_2]$, putem scrie:

$$\left(\tau_1 + \tau_2\right)^{1/2} - \tau_1^{1/2} = \tau_1^{1/2}$$

$$\left(\tau_1 + \tau_2\right)^{1/2} = 2\tau_1^{1/2}$$

$$\tau_1 + \tau_2 = 4\tau_1$$

$$\tau_2 = 3\tau_1$$

În cronopotențiometrie timpul de tranziție corespunzător unui component dintr-un amestec este mărit de timpul de tranziție ai oricăror componenți mai reactivi.

Oxigenul dizolvat în soluțiile de analizat este un interferent major în cronopotențiometrie, deoarece urmele lui sunt dificil de eliminat din soluție, iar concentrația sa poate să varieze de la probă la probă.

Dacă intensitatea curentului utilizat crește proporțional cu $t^{1/2}$, undele înregistrate sunt aditive (metoda se numește cronopotențiometrie la intensitate programată a curentului).

O metodă utilizată pentru evitarea interferențelor datorate contaminanților, are la bază inversarea sensului curentului aplicat electrodului de lucru. Metoda se numește cronopotențiometrie cu inversarea sensului curentului. Se procedează astfel: după ce s-a atins valoarea timpului de tranziție corespunzător reacției într-un sens, τ, se inversează sensul curentului și se determină valoarea timpului de tranziție corespunzător aceleiași reacții în sens invers, τ', așa cum se vede în figura de mai jos.

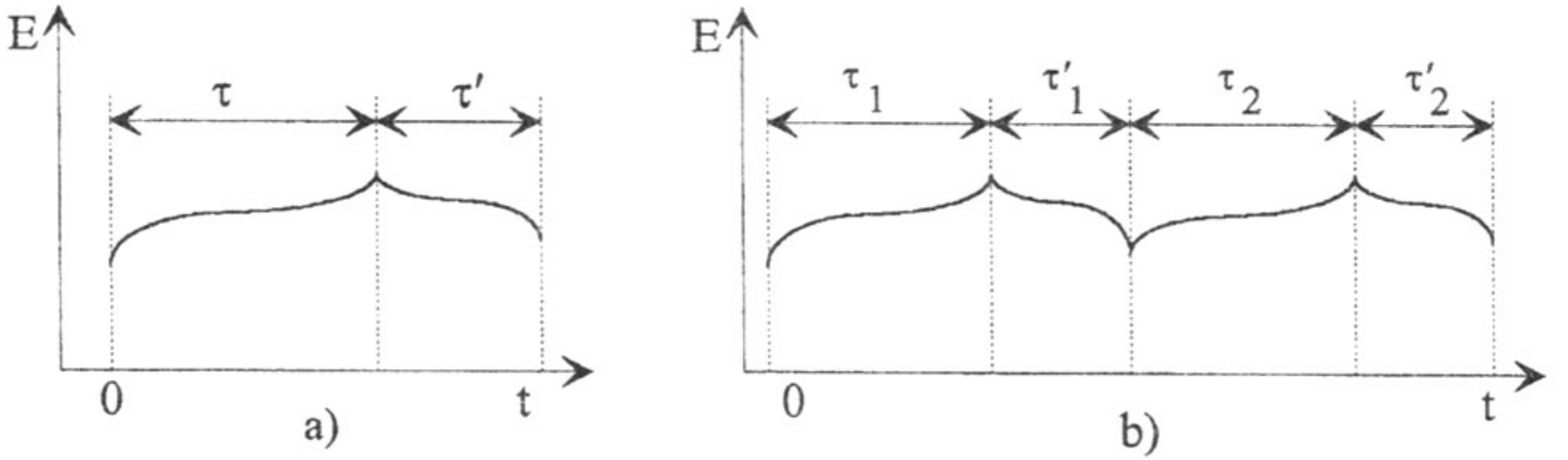


Fig. VII. 16. *Cronopotențiometrie cu inversarea sensului curentului. a) Un ciclu; b) două cicluri.*

Unda înregistrată la inversarea sensului curentului nu este influențată de contaminant, deoarece acesta reacționează fie înaintea speciei de analizat, și în acest caz va fi influențată numai valoarea τ, fie după specia de analizat, și în acest caz, la inversarea curentului, specia de analizat influențează valoarea timpului de tranziție a contaminantului și nu invers.

Pentru a verifica acuratețea determinărilor, inversarea sensului curentului se poate face de mai multe ori, înregistrându-se o cronopotențiogramă ciclică.

În cronopotențiometria cu inversare a sensului curentului se lucrează la valori ale timpului de tranziție de 10÷20s și densități de curent de 0,1÷1 mA/cm^2.

VIII. TITRĂRI AMPEROMETRICE

VIII.1. Titrări amperometrice cu un electrod polarizat

Procedeul se bazează pe urmărirea variațiilor de concentrație din cursul titrării prin determinarea curentului de difuziune a unuia din participanții în reacția de titrare. În cursul titrării, potențialul electrodului de lucru se menține la o valoare constantă, corespunzătoare curentului limită a speciei electroactive urmărite, înregistrându-se valoarea acestui curent în funcție de volumul de titrant adăugat.

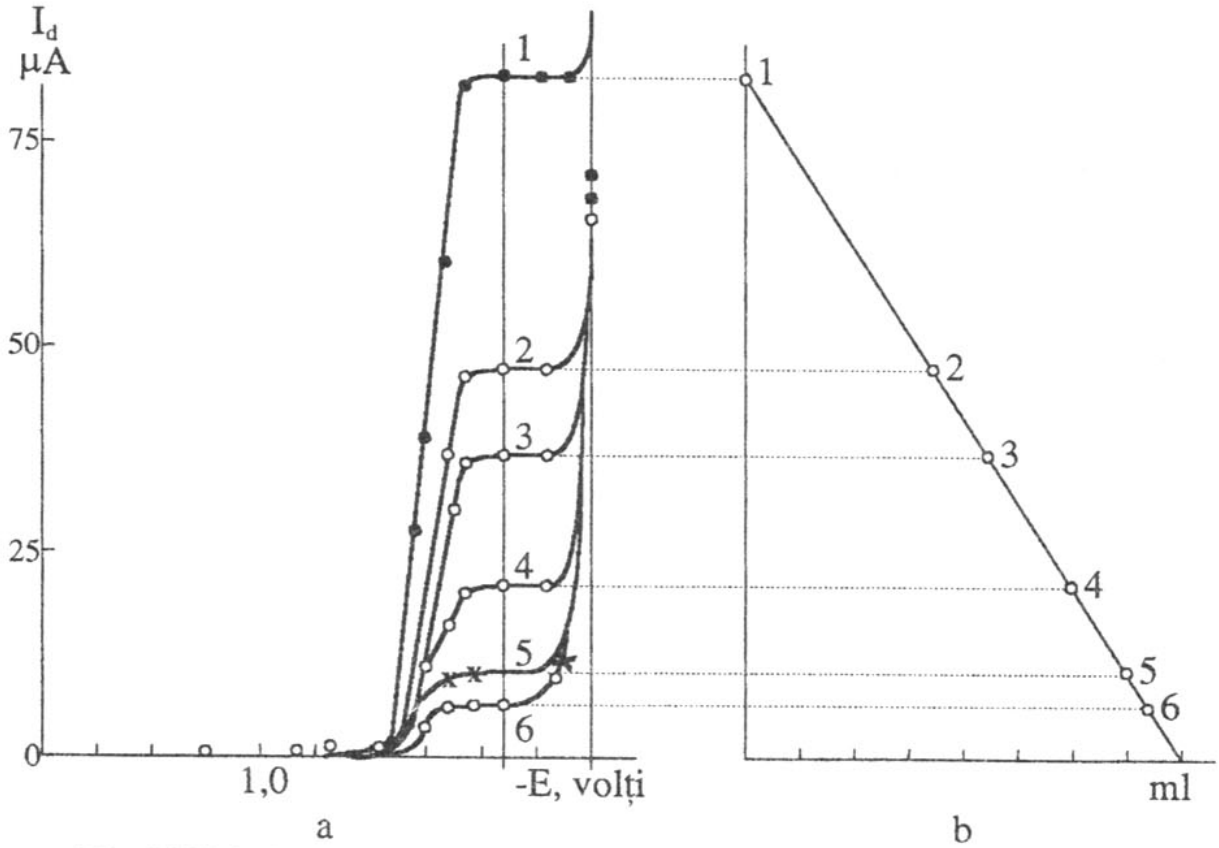


Fig. VIII.1. *Legătura dintre polarografie și titrările amperometrice:*
a) polarogramele unor soluții de Zn^{2+} în concentrație descrescândă; (1-6).
b) variația curentului de difuzie în cursul titrării ionilor de Zn^{2+} cu un reactiv de precipitare (curba de titrare amperometrică).

Curentul limită fiind proporțional cu concentrația, din variația sa se poate stabili punctul de echivalență. Metoda este o aplicație a polarografiei.

Curbe de titrare. Corecția de diluție.

Curba de titrare amperometrică reprezintă variația curentului limită în funcție de numărul de mililitri de titrant adăugat. Forma curbei se modifică dacă parametrii reacției de titrare sunt electroactivi (se reduc sau se oxidează) la potențialul electrodului de lucru.

Dacă numai ionul de dozat este electroactiv, concentrația lui scăzând în timpul titrării, curentul scade până în punctul de echivalență. Excesul de titrant fiind inactiv, după punctul de echivalență curentul nu mai variază, și curba de titrare va avea formă de L (curba a). Dacă ionul de dotat este inactiv, iar excesul de titrant reacționează pe electrod, până la punctul de echivalență curentul va fi minim și constant (curentul rezidual), iar după punctul de echivalență va crește (curba b). Dacă atât ionul de dozat, cât și titrantul sunt electroactivi (ambii se reduc), curentul scade până la punctul de echivalență, apoi crește (curba c). Când unul dintre partenerii reacției de titrare se oxidează, iar celălalt se reduce (excesul de titrant), până la punctul de echivalență se observă un curent anodic (descrescător), iar după punctul de echivalență, un curent catodic care crește (curba d). Dacă numai produșii de reacție sunt electroactivi, curentul catodic crește până la punctul de echivalență, răspund apoi constant (curba e).

Curbele de titrare se compun din segmente de dreaptă a căror intersecție coincide cu punctul de echivalență. În apropierea punctului de echivalență, curbele de titrare apar rotunjite, devierea de la dreapta fiind determinată de mărimea

constantei de echilibru a reacției de titrare. Punctul de echivalență se determină prin extrapolarea porțiunilor liniare. Punctul de echivalență se obține și prin calcul, cu ajutorul metodelor pentru interpretarea curbelor de titrare conductometrică sau potențiometrică.

În cazul curbelor de titrare de forma V (curba c), valoarea minimă a curentului coincide cu punctul de echivalență numai dacă reacția de titrare este simetrică, respectiv precipitatul format este de compoziția AB și $k_A=k_B$, adică A și B la concentrații egale dau curenți de difuziune egali. Dacă $k_A > k_B$, considerând A drept titrant, curentul minim apare înaintea punctului de echivalență, așa cum se vede în figura de mai jos.

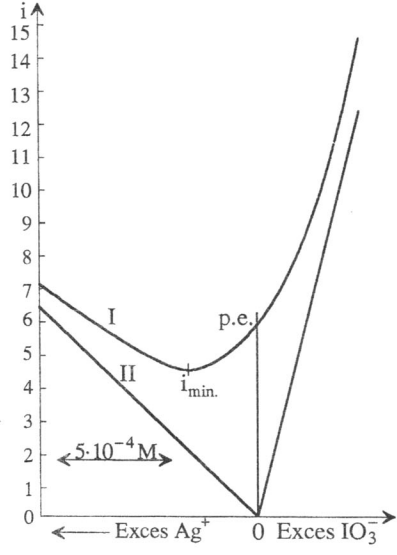


Fig. VIII.2. *Deplasarea valorii minime a curentului față de punctul de echivalență în cazul titrării ionilor de Ag^+ și IO_3^-:*
I - Curbă experimentală;
II - Curbă teoretică.

Dacă $k_A \neq k_B$ sau titrarea este asimetrică, curba de titrare nu va fi simetrică în jurul punctului de echivalență.

Volumul soluției de dozat crește în cursul titrării, deci variația curentului limită în funcție de volumul de titrant adăugat nu va fi liniară, ceea ce îngreunează sesizarea punctului de echivalență. Acest inconvenient se elimină pe două căi:

a) prin corectarea valorii curentului limită observat cu factorul de diluție, după formula:

$$i_{cor} = i_{obs} \frac{V + v}{V}$$

unde V este volumul inițial al soluției de titrat, iar v volumul titrantului adăugat.

b) prin folosirea unei soluții de titrare concentrate. Concentrația de diluție se neglijează dacă soluția de titrare este de zece ori mai concentrată decât soluția pe care o dozăm.

Aparatura și tehnica de lucru

Aparatura este simplă, iar montajul este cel folosit în polarografie. Electrozii de lucru sunt electrozii obișnuiți din polagrafie, electrodul picător de mercur, microelectrodul de platină rotativ, vibrator, de disc. Indicațiile electrodului servesc numai la sesizarea punctului de echivalență și nu pentru determinarea valorii exacte a concentrațiilor; în amperometrie se folosesc electrozi solizi.

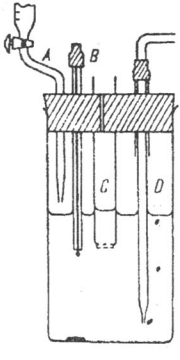


Fig. VIII. 3. *Celulă de titrare amperometrică:*
A - biuretă; B - electrodul picător; C - electrodul auxiliar, D - tub pentru introducerea de gaz inert.

Potențialul electrodului de lucru se alege astfel încât el să corespundă curentului limită a speciei electroactive; în caz contrar curentul observat nu variază liniar cu concentrația și nici curba de titrare nu este liniară.

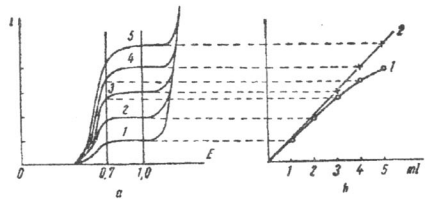


Fig. VIII.4. *Dependența curbei de titrare de potențialului de lucru*:
a) seria de polarograme pe baza cărora se alege potențilul electrodului de lucru (1-5); b) curbe de titrare:
1 - dacă potențialul electrodului de lucru E=0,7V;
2 - dacă potențialul electrodului de lucru E=1,0V.

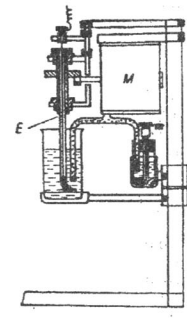


Fig. VIII.5. Dispozitiv de titrare amperometrică cu electrod de platină rotativ: M - motor; E - electrodul rotativ.

Un dispozitiv complet de titrare amperometrică cu microelectrodul rotativ de platină, este redat în figura VIII.5.

VIII.2. Titrări amperometrice cu doi electrozi polarizați (biamperometrie)

Principiul de bază. Aparatură.

În soluția de titrat se așează doi electrozi polarizabili, identici, cărora li se aplică o diferență de potențial ΔE constantă determinată de caracteristicile electrochimice ale sistemelor prezentate în cursul titrării. Soluția se agită și se titrează cu un titrant adecvat. Se determină intensitatea curentului din circuit în

funcție de volumul de titrant adăugat. Punctul de echivalență se stabilește cu ajutorul curbelor de titrare. Variația bruscă a intensității curentului amplificat în punctul de echivalență se folosește la acționarea titrimetrelor automate.

Aparatura și montajul sunt redate în figura de mai jos:

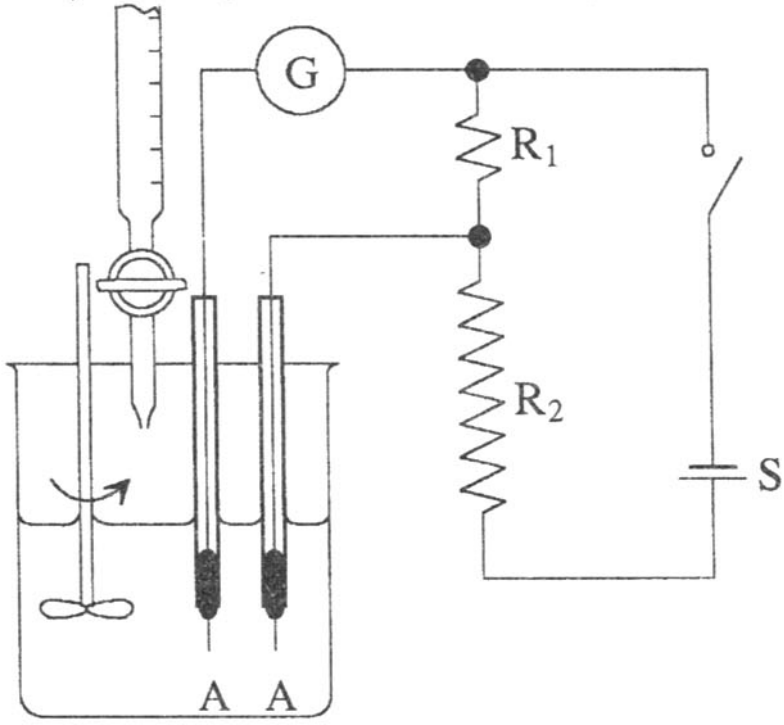


Fig. VIII.6. *Montajul folosit la titrări amperometrice cu doi electrozi indicatori.*
S - sursă de curent; R_1, R_2 - rezistențe de reglare; G - galvanometru; A - electrozi.

Cei doi electrozi identici sunt din platină (sârmă sau placă) și au o suprafață de 0,1–5 cm^2. Distanța dintre electrozi variază de la câțiva milimetri la câțiva centimetri.

Explicația calitativă a fenomenelor din cursul titrării. Curbe de titrare.

Apariația curentului este provocată de potențialul aplicat pe electrozi și este condiționată de existența unor procese electrochimice (anodice și catodice) care mijlocesc transferul de sarcini pe interfața electrod-soluție. În cazul trecerii unui curent prin circuit, curenții anodic și catodic sunt identici ca mărime absolută. Mărimea curentului depinde de calitatea și gradul de

reversibilitate al sistemelor din soluție, respectiv de tensiunea de polarizare aplicată pe electrozi. Fenomenele se studiază cu ajutorul curbelor i-E ale sistemelor din soluție. Considerăm titrarea ionilor Fe^{2+} cu Ce^{4+} în acid sulfuric folosind doi electrozi identici de platină între care s-a aplicat o diferență de potențial ΔE=200mV. Atât sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} cât și Ce^{4+}/Ce^{3+} sunt reversibile. Reacția de titrare este:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Curba de titrare este reprezentată în figura VIII.7, și este caracteristică pentru cazul când în reacția de titrare participă două sisteme reversibile.

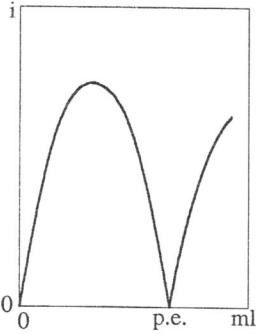


Fig. VIII.7. *Curbă de titrare biamperometrică. În reacția de titrare participă două sisteme reversibile.*

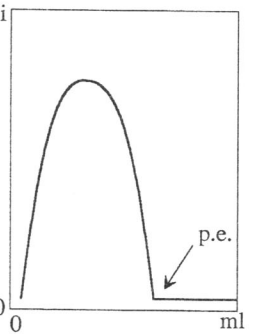


Fig. VIII.8. *Curbă de titrare biamperometrică, în reacția de titrare a unui sistem reversibil cu unul ireversibil.*

Dacă substanța de titrat face parte dintr-un sistem reversibil, dar titrantul nu, curba de titrare va avea forma din figura VIII.8.

Astfel de curbe se obțin la titrarea Ce^{4+} cu oxalat în mediu puternic acid, la titrarea fericianurii cu arsenit în mediu alcalin,

sau la titrarea iodului cu tiosulfat. Până la sfârșitul titrării este prezent sistemul reversibil $I_2/2I^-$ și apare un curent, dar după punctul de echivalență curentul se oprește brusc, deoarece sistemul $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ este ireversibil.

Curbele i-E, respectiv curba de titrare a unui sistem ireversibil, cu unul reversibil sunt redate în figura VIII.9.

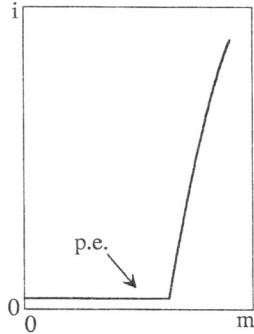


Fig. VIII.9. *Curbă de titrare biamperometrică, în reacția de titrare a unui sistem ireversibil cu unul reversibil.*

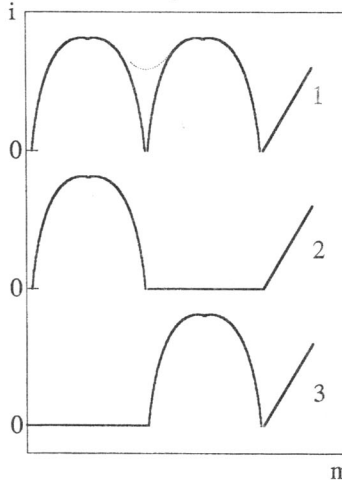


Fig. VIII.10. *Curbe de titrare biamperometrică pentru amestecuri de două substanțe.*

1 - ambele substanțe formează sisteme redox reversibile; 2 - prima substanță formează un sistem redox reversibil, a doua nu; 3 - cazul invers lui 2.

Posibilitatea titrărilor biamperometrice este legată de prezența cel puțin a unui sistem redox reversibil înaintea sau după punctul de echivalență. Ionii de Zn^{2+} se datează

biamperometrice cu ferocianură în prezența fericianurii ca ion indicator.

Valoarea tensiunii pentru menținerea electrolizei (ΔE) se deduce din curbele i-E ale sistemelor considerate, din porțiunile cu ordonata i=0. Această parte a curbei caracterizează reversibilitatea sistemului: cu cât aceasta este mai scurtă, cu atât sistemul este mai reversibil și ΔE necesar este mai mic. Prin mărirea lui ΔE, aplicat, curentul observat crește în același timp însă scade selectivitatea titrării. Determinările se realizează numai la un ΔE mai mic decât tensiunea de descompunere a soluției și se recomandă ca valoarea aleasă să fie cât mai mică, să nu depășească valoarea minimă necesară stabilită pe baza curbelor i–E.

Se pot efectua titrări de amestecuri, sau titrări redox în trepte. Curbele de titrare sunt redate în figura VIII.10.

IX. LUCRĂRI PRACTICE

IX.1. Determinarea forței electromotoare a pilelor electrice

Scopul lucrării

Determinarea forței electromotoare a pilei Daniell. Aceasta se compune dintr-o placă de cupru cufundată într-o soluție de sulfat de cupru și o placă de zinc cufundată într-o soluție de sulfat de zinc.

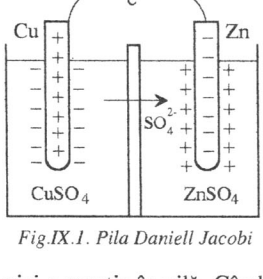


Fig.IX.1. Pila Daniell Jacobi

Cele două soluții sunt despărțite printr-un perete de material ceramic poros numit diafragmă, care împiedică amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-}, în timpul funcționării pilei (fig. IX.1). Cât timp cele două metale nu sunt unite în exteriorul pilei printr-un conductor electronic, nu are loc nici o reacție în pilă. Când se stabilește un asemenea contact se desprind de pe placa de zinc ioni Zn^{2+} iar simultan se descarcă ioni Cu^{2+} din soluția de $CuSO_4$, depunându-se sub formă de cupru metalic pe placa de cupru. Totodată prin circuitul exterior trec electroni de la zinc la cupru. Placa de zinc formează deci polul negativ, iar placa de cupru polul pozitiv al pilei. Prin diafragmă trec ionii SO_4^{2-} de la electrodul pozitiv la cel negativ. La electrodul negativ se petrece conform celor de mai sus următoarea reacție:

$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (1) iar la electrodul pozitiv

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

Reacția globală: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

În pila Daniell are loc spontan dar ireversibil reacția (1) dacă introducem zinc metalic într-o soluție de sulfat de cupru; se depune cupru metalic și zincul se dizolvă sub formă de Zn^{2+}. Condusă astfel reacția, firește nu produce curent electric; toată energia se degajă sub formă de căldură. Pentru ca reacția de mai sus să decurgă în sens invers, trebuie să introducem în circuitul exterior al pilei Daniell, o diferență de potențial mai mare și opusă celei generată de pilă. În aceste condiții cuprul metalic trece în soluție sub formă de ioni Cu^{2+} iar ionii Zn^{2+} se depun pe placa de zinc, ca zinc metalic. Pila Daniell poate fi reprezentată prin următoarea formulă convențională:

$$(-)\ Zn/Zn^{2+}SO_4^{2-} \| Cu^{2+}SO_4^{2-}/Cu\ (+)$$

Partea experimentală. Modul de lucru

După determinarea potențialelor celor doi electrozi de cupru și de zinc cu metoda compensației (J.C. Poggendorff) (fig.IX.2) se determină forța electromotoare a pilei formată din cei doi electrozi (fig.IX.1).

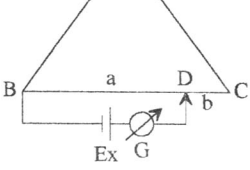


Fig.IX.2. *Schema unui montaj pentru măsurarea f.e.m. a pilelor.*

Aceasta se poate obține și prin calcul cu ajutorul formulei:

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}$$

cunoscând valoarea potențialelor ce formează pila.

Valoarea potențialului de electrod se determină cuplând fiecare electrod în parte cu electrodul de calomel.

Se va determina forța electromotoare pentru următoarele pile:

1. (+)Cu/$CuSO_4$ 1n ‖ $ZnSO_4$1n/Zn (-)
2. (+)Cu/$CuSO_4$ 0,1n ‖ $ZnSO_4$ 1n/Zn (-)
3. (+)Cu/$CuSO_4$ 0,01n ‖ $ZnSO_4$ 1n/Zn (-)
4. (+)Cu/$CuSO_4$ 1n ‖ $ZnSO_4$ 0,1n/Zn (-)
5. (+)Cu/$CuSO_4$ 1n ‖ $ZnSO_4$ 0,01n/Zn (-)
6. (+)Cu/$CuSO_4$ 0,1n ‖ $ZnSO_4$ 0,01n/Zn (-)

Interpretarea rezultatelor. Calcule

Din valoarea acestor forțe electromotoare se calculează pe rând potențialele electrodului de cupru, respectiv celui de zinc, după relația:

$\varepsilon_{Cu} = E + \varepsilon_{cal}$ pentru electrodul de cupru,

$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{cal} - E$ pentru electrodul de zinc.

Din cele două ecuații se cunosc E și ε_{cal} putând astfel calcula ε_{Cu} și ε_{Zn}. Potențialul electrodului de calomel la 20^0C este 0,242V. După ce vom determina potențialul electrozilor de cupru, respectiv de zinc, putem calcula forța electromotoare a pilelor date mai sus cu ajutorul formulei:

$$E = \varepsilon^0_{Cu} - \varepsilon^0_{Zn} + 0,029 \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$ – ecuația lui Nernst.

IX.2. Titrarea potențiometrică redox

Scopul lucrării

Lucrarea urmărește dozarea ionilor Fe(II) din săruri feroase prin titrare cu o soluție de $KMnO_4$, în mediu acid.

Sistemul urmărit este o reacție de oxido-reducere:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftarrows 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\text{sau } 5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$Fe^{2+} - 1e^- \rightleftarrows Fe^{3+}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Reactivi și aparatură

Un pH-mV-metru, un electrod indicator de platină, un electrod de referință Ag/AgCl/KCl sat. sau $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (sat.), un agitator magnetic, o biuretă, un pahar Berzelius, soluție 0,1N $KMnO_4$, soluția de analizat conținând Fe^{2+}.

Modul de lucru

Se introduce în paharul de titrare 5 c.c. sol. de analizat (Fe^{2+}), după care se introduc în soluție cei doi electrozi (electrod indicator de Pt și electrod de referință Ag/AgCl/KCl(sat.)).

Se pornește agitatorul magnetic și se încălzește soluția prin intermediul plitei electrice la o temperatură de 70-80^{0}C.

Se leagă electrozii la bornele unui pH-mV-metru și se titrează cu o soluție 0,1 N $KMnO_4$, câte 0,5 c.c. După fiecare adaos de titrant se citește diferența de potențial dintre cei doi electrozi și datele obținute se trec într-un tabel.

Nr. Crt.	$V_{KMnO_4\ 0,1N}$ (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
1	0			
2	0,5			
3	1			
4	1,5			
5	2			
6	2,5			
7	3			
8	3,5			
9	4			
10	4,5			
11	5			
12	5,5			
13	6			
14	7			

Se reprezintă grafic E = f(V) și $\Delta E/\Delta V$ = f(V) și se determină din graficele obținute Ve, cu ajutorul căruia se calculează cantitatea de Fe(II) din probă:

55,84 g Fe ..... 31,607 g $KMNO_4$

x ..... $V_e \cdot 0,0031607$ (T)

$$x = \frac{55,84 \cdot 0,0031607}{31,607} \cdot V_e \text{ , g Fe}$$

IX.3. Titrarea potențiometrică în reacții de precipitare

Scopul lucrării

Este determinarea ionilor Cl^- prin titrare cu azotat de argint. Lucrarea constituie un exemplu de utilizare a metodelor potențiometrice în evaluarea punctului de echivalență în cazul titrărilor de precipitare. Se evită astfel o etapă dificilă a metodei chimice corespunzătoare, și anume alegerea adecvată a unui indicator al punctului de echivalență.

Se folosește montajul prezentat în figura IX.3.

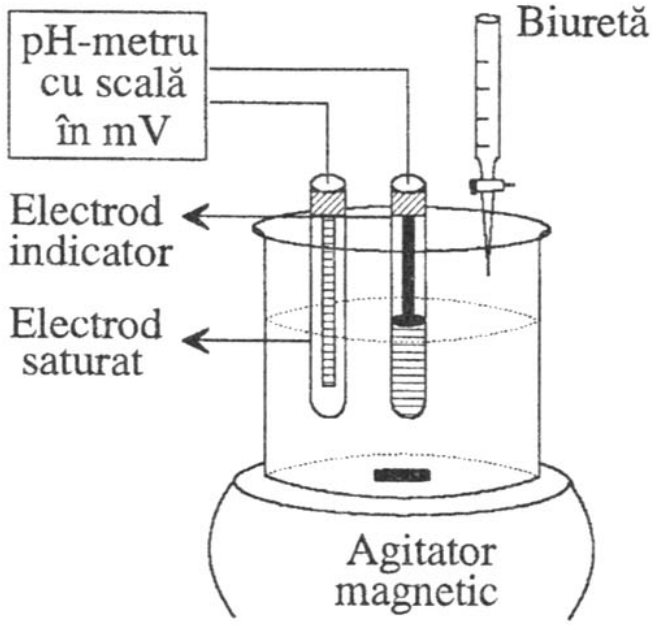


Fig. IX.3. *Montajul folosit la titrarea potențiometrică de precipitare.*

Electrodul indicator este un fir de argint. Imediat după începerea titrării, firul de argint va fi acoperit cu AgCl transformându-se într-un electrod Ag/AgCl.

$$AgCl_{(s)} + 1e^- \overrightarrow{\leftarrow} Ag_{(s)} + Cl^-$$

și potențialul va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag/AgCl} - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Pe măsură ce se adaugă $Ag^+(AgNO_3)$, concentrația Cl^- se schimbă deci și valoarea potențialului.

La punctul de echivalență soluția este o soluție saturată de AgCl în contact cu AgCl solidă.

În consecință, concentrația ionilor de clor și de argint se va calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

$P_S=[Ag^+][Cl^-]$ cum $[Ag^+]=[Cl^-]$ rezultă $P_S=[Cl^-]^2$; $[Cl^-]=P_S^{1/2}$

Potențialul electrodului indicator la punctul de echivalență este:

$$\varepsilon_{P.E.} = \varepsilon^0_{Ag/AgCl} - 0,059 \lg P_S^{1/2} = \varepsilon^0_{Ag/AgCl} - \frac{0.059 \lg P_S}{2}$$

După punctul de echivalență soluția va conține un exces de Ag^+.

Concentrația Cl^- va fi deci influențată de efectul ionului comun.

Reactivi și aparatură

Un pH-mV-metru, un electrod indicator de argint, un electrod de referință de calomel, un pahar Berzelius, un agitator magnetic, o biuretă cu soluție de $AgNO_3$ 0,1 N și soluție se analizat conținând ioni Cl^-.

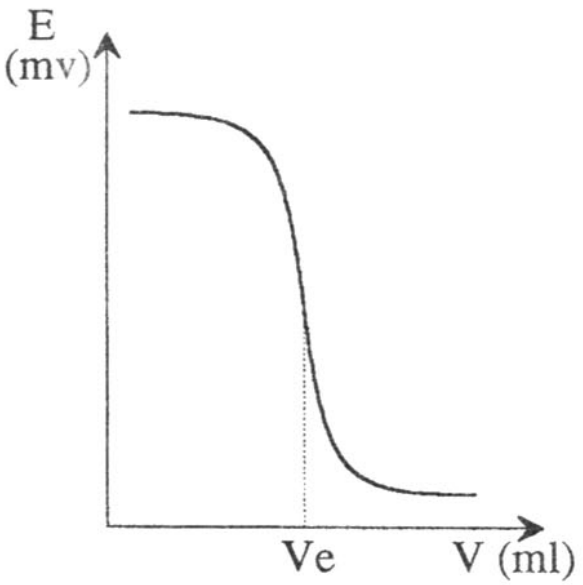
Modul de lucru

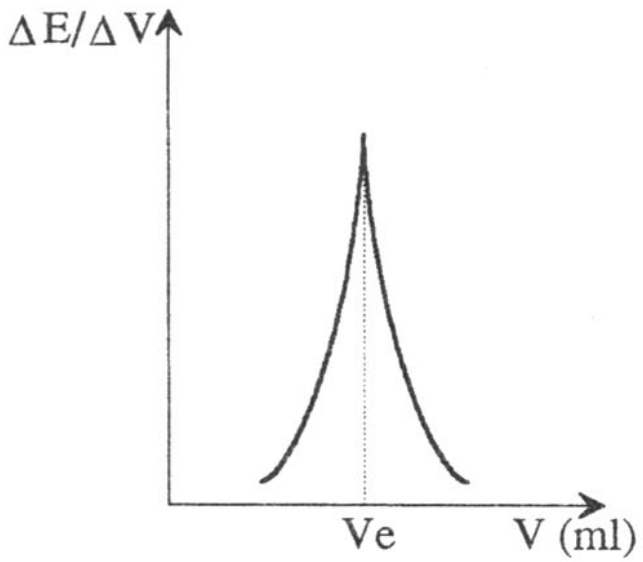
Se ia 5 ml probă de analizat, se diluează de 10 ori și se introduce în paharul Berzelius. Se introduc în pahar cei doi electrozi și se leagă la bornele pH-mV-metrului. Comutatorul de funcțiune al aparatului se așează pe poziția mV iar cel de domeniu, de preferință pe domeniul maxim 1400 mV. Se pornește agitarea notându-se f.e.m. (E) se începe titrarea cu câte 0,5 ml $AgNO_3$, după fiecare adaos se citește valoarea f.e.m. După saltul de potențial care indică punctul de echivalență se mai continuă titrarea cu încă 5 adaosuri a câte 0,5 ml de titrant.

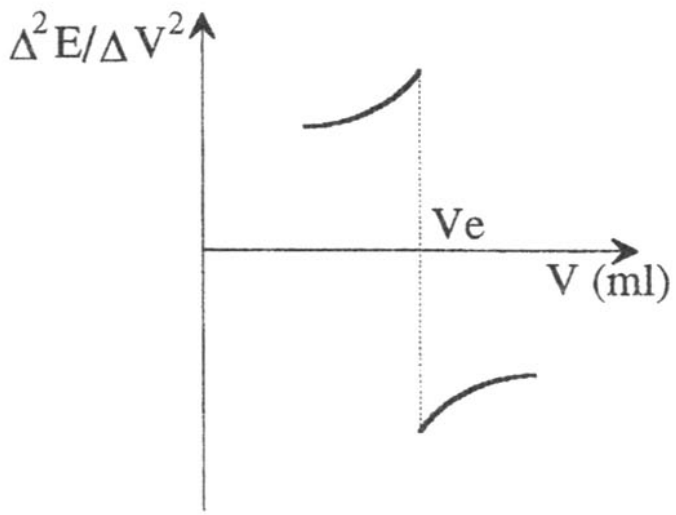
Se completează tabelul după modelul de mai jos:

Nr. Crt.	V_{AgNO_3} 0,1 N (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
1				
2				
3				
4				
5				

Se reprezintă grafic E=f(V); $\Delta E/\Delta V$=f(V) și $\Delta^2 E/\Delta V^2$=f(V).







Din graficele obținute se determină V_e după modelul de mai sus după care se calculează cantitatea de Cl^- din probă:

169,86 g $AgNO_3$ ..... 35,453 g Cl

$V_e \cdot T$ ..... x g Cl

$$x = \frac{35,453 \cdot 0,016986 \cdot V_e}{169,86}$$

în care 0,016986 reprezintă titrul soluției 0,1 M de $AgNO_3$.

IX.4. pH-metrie. Titrarea în reacții de neutralizare

Scopul lucrării

Lucrarea prezintă posibilitatea utilizării metodelor potențiometrice în titrimetria bazată pe reacții de neutralizare. În cazul titrării acizilor sau bazelor slabe, metoda permite și determinarea valorilor pK_a pentru acidul sau baza slabă titrată. În lucrarea de față, metoda se va aplica la analiza unor probe de acid acetic și respectiv amoniac.

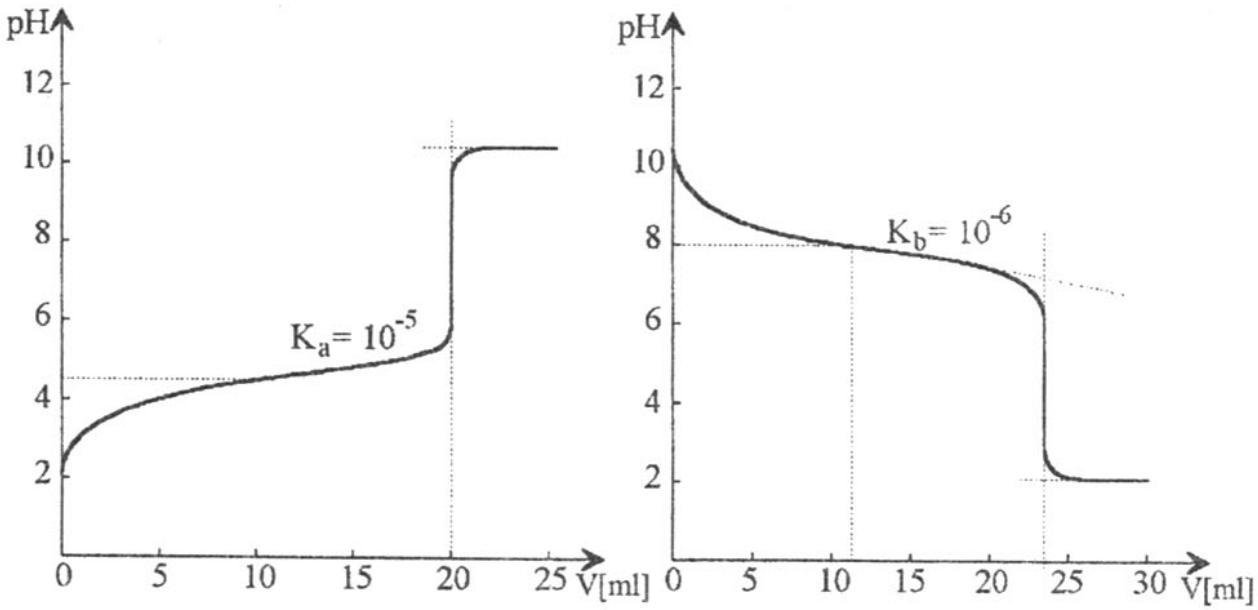


Fig. IX.4. *Titrarea unui acid slab cu o bază tare (a) și a unei baze slabe cu un acid tare (b). Determinarea grafică a V_e și a valorilor pKa.*

Reactivi și aparatură

Un pH-mV-metru, un electrod indicator de sticlă pentru pH, un electrod de referință Ag/AgCl sau calomel, un agitator magnetic, două biurete, două pahare Berzelius de 250 ml, soluție 0,1 N HCl și 0,1 M NaOH cu factor cunoscut.

Modul de lucru. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor

Calibrarea celulei de măsură și a mV-pH-metrului. Deoarece prin această lucrare se urmărește și determinarea valorilor pKa ale acizilor slabi sau bazele slabe titrate, va fi necesară etalonarea prealabilă a sistemului de măsură.

Titrarea unei probe de acid (bază) slab. Proba de acid (baza) slab se primește într-un pahar Berzelius de 250 ml și se va dilua la un volum care să permită atât imersarea perechii de electrozi cât și agitarea soluției cu ajutorul barei agitatorului magnetic. După pregătirea celulei, (perechea de electrozi se va spăla cu apă distilată înaintea introducerii în probă) electrozii se branșează la bornele corespunzătoare ale aparatului de măsură, acesta conectându-se la rețea. Se selectează domeniul maxim de pH (de regulă 0–14), se comută întrerupătorul aparatului pe poziția "măsură (uneori marcată prin mV/pH) și se pornește agitarea notându-se valoarea pH indicată de aparat. Se pornește titrarea lucrându-se cu incremente de 0,5 ml soluție bază (acid) tare, notându-se valorile pH corespunzătoare fiecărui adaos, după stabilirea semnalului. Se reprezintă grafic funcția pH=f(V) pe baza valorilor experimentale obținute. Volumele de echivalemnță se vor determina grafic utilizându-se în calcularea masei de acid (bază) slab primit în analiză. Tot grafic se vor evalua valorile pKa.

ATENȚIE. Metoda, pentru condițiile experimentale precizate în referat, se va utiliza de preferință în intervalul 0,006-0,06g acid acetic, respectiv 0,0017-0,017 g amoniac/probă.

IX.5. Bipotențiometrie. Titrarea bipotențiometrică redox în curent nul

În cursul titrării bipotențiometrică se determină diferența de potențial dintre cei doi electrozi, în funcție de volumele de titrant adăugate.

Modul de lucru

Se va urmării cazul când titrantul nu formează un sistem reversibil ci numai substanța pe care o titrăm adică titrarea Fe(II) cu $K_2Cr_2O_7$. Se vor folosi doi electrozi de Pt, identici, care vor fi polarizați într-o instalație clasică de electroliză folosind ca electrolit acidul percloric $HClO_4$ 0,1N. Polarizarea se va efectua până la degajarea O_2–ului la anod (c.c.a. 1,5 V).

Cei doi electrozi polarizați (E_A și E_C) se scot din celula de electroliză și se introduc în vasul de titrare B (fig. IX.5) în care se găsește soluția de Fe(II) acidulată cu acid sulfuric. Se conectează cei doi electrozi la pH-metru electronic a cărei schemă de principiu este redată în figura IX.5.

Se pornește agitatorul magnetic M și se notează diferența de potențial dintre cei doi electrozi E_A–E_C=ΔE. Se începe apoi titrarea adăugând din biuretă soluție 0,1N de $K_2Cr_2O_7$ câte 0,5 c.c. notându-se după fiecare adaos diferențele de potențial dintre cei doi electrozi. La punctul de echivalență diferența de potențial între electrozi va avea o valoare maximă. După punctul de echivalență diferența de potențial scade din nou.

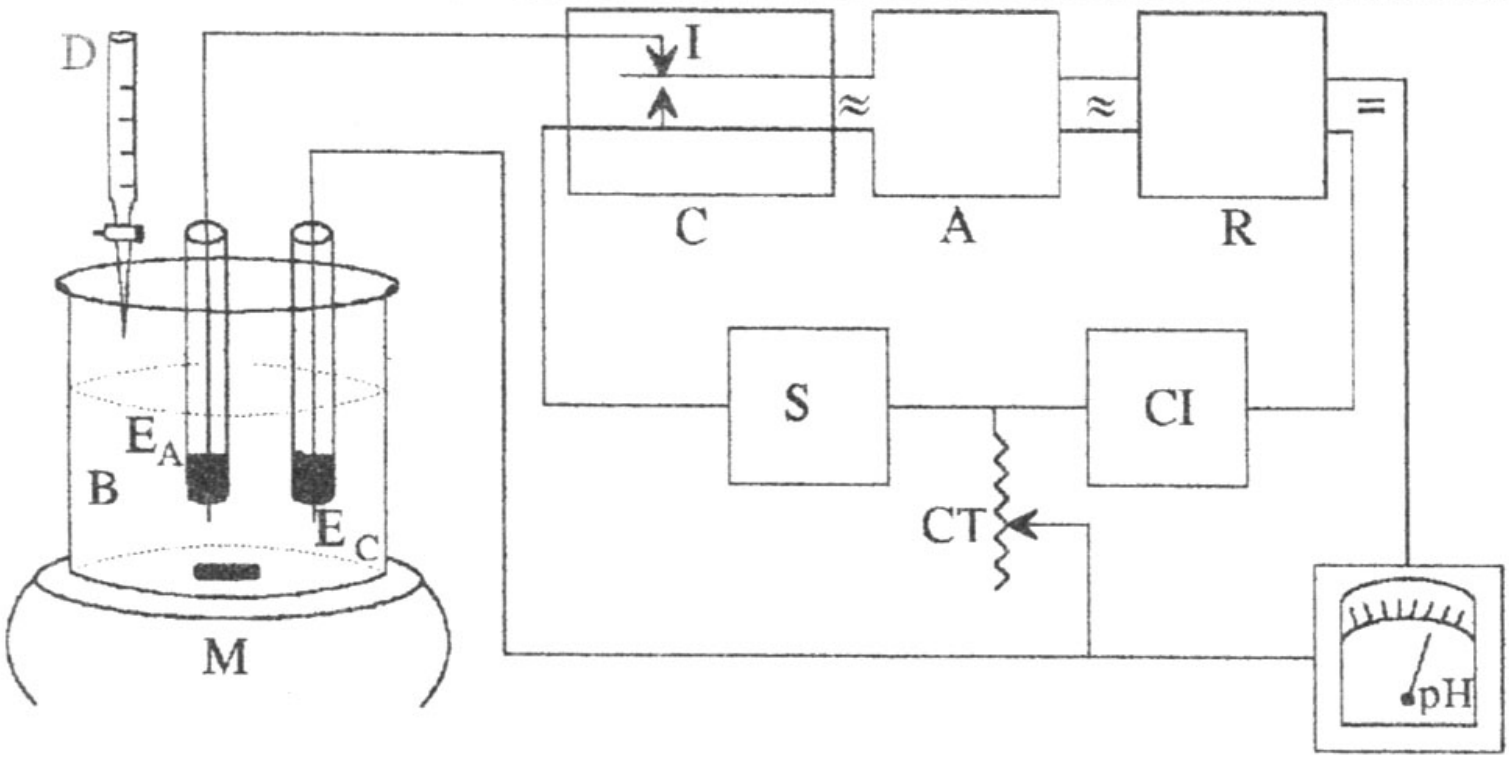


Fig. IX.5. *Schema de principiu a unui pH-metru electronic.*

E_A - electrodul de Pt anodizat; E_C - electrodul de Pt catodizat; I - întrerupător; C – convertizor (= → ≈); A – amplificator; R – rectificator (≈ → =); S – etalon; C.I. – conexiune inversă; C.T. – compensator de temperatură; B – vasul de titrare; D – biuretă; M – agitator.

Din aceste date se construiește curba de titrare ΔE=f(V) din care se determină Ve adică volumul de titrant necesar pentru oxidarea integrală a Fe(II) la Fe(III) conform reacției:

$$6FeSO_4+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O$$

Cunoscând V_e determinat din grafic se calculează cantitatea de Fe^{2+} din probă:

55,84 g Fe ..... 49 g $K_2Cr_2O_7$

x g Fe ..... $V_e \cdot 0,0049$

$$x = \frac{55,84 \cdot 0,0049 \cdot V_e}{49} = 55,84 \cdot 10^{-4} \cdot V_e \text{ (g Fe)}$$

IX.6. Analiza conductometrică. Determinarea constantei de ionizare a unui acid slab

Scopul lucrării

Studiul ionizării uniu acid slab prin determinări conductometrice directe.

Principii teoretice

Ionizarea unui acid slab HA se desfășoară conform reacției $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$, constanta de ionizare fiind:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1)$$

Gradul de disociere al acidului se definește astfel:

$$\alpha = \frac{\text{numărul de moli de acid disociat}}{\text{numărul total de moli de acid dizolvat}}$$

Notând C concentrația totală a acidului se obține:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]+[A^-]} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H^+]}{C} \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (3)$$

Gradul de disociere poate fi corelat cu datele conductometrice, aplicând legea migrării independente. Având în vedere că în soluție concentrația ionilor H^+ sau A^- este egală cu αc, rezultă:

$$\lambda = \alpha C(\Lambda_{H^+} + \Lambda_{A^-}) \cdot 1000 = 1000\alpha C\Lambda_\infty \qquad (4)$$

Factorul 1000 s-a introdus pentru a transfoma unitatea de concentrație din val/l în val/m^3.

Ținând seama de definiția conductivității echivalente:

$$\frac{\lambda}{C} = \frac{\Lambda}{1000} \qquad (5)$$

rezultă:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \qquad (6)$$

Combinând relațiile (3) și (6) se obține legea diluției a lui Ostwald:

$$K_a = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2 C}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)} \qquad (7)$$

care prin rearanjare devine:

$$\frac{1}{\Lambda} = \left(\frac{1}{\Lambda_\infty}\right) + \frac{\Lambda C}{K_a \Lambda_\infty^2} \qquad (8)$$

Relațiile (7) și (8) permit determinarea constantei de ionizare cu ajutorul valorilor experimentale ale conductivității echivalente.

Dacă se utilizează relația (7), este necesară valoarea constantei Λ_∞ care se calculează folosind relația:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

pe baza datelor din tabelul următor:

Ionul	H^+	OH^-	Na^+	K^+	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-
20º C	315	171	43	64	64	66	62	35
25º C	350	199	50	74	74	76	71	41

Pentru aplicarea relației (8) este necesară valoarea conductanței echivalente la mai multe concentrații ale acidului. Se determină apoi parametrii dreptei $1/\Lambda$ funcție de ΛC. Pentru aceasta se aplică fie metoda grafică fie metoda celor mai mici pătrate. Constanta de ionizare este dată de relația:

$$K_a = \frac{a^2}{b} \qquad (9)$$

unde a este ordonata la origine, iar b este panta dreptei.

Această metodă nu necesită cunoașterea prealabilă a constantei Λ_∞.

Reactivi și ustensile

1) NaOH, 0,1N; 2) Acid acetic glacial (ρ = 1,05 g/cm^3), concentrație aproximativă 17,5M; 3) KCl; 4) Conductometru și celulă conductometrică; 5) Biuretă de 25 ml; 6) Baloane cotate (250 ml – 3 bucăți, 100 ml – 4 bucăți); 7) pahare Berzelius 100 ml (formă înaltă) – 7 bucăți.

Mod de lucru

Conductometrul Radelkis OK-102. Descriere și mod de utilizare.

Conductometrul Radelkis OK-102 (figura IX.6) este un instrument electronic prevăzut cu celulă de imersie. Instrumentul indicator are două scale: cea superioară, gradată între 0 și 5, iar cea inferioară gradată între 0 și 15.

Comutatorul 2 permite fixarea domeniului de măsurare, iar valoarea măsurată reprezintă conductanța corespunzătoare deviației maxime a acului indicator.

Conductometrul se pune în funcțiune prin cuplarea la rețeaua de curent alternativ (220 V, 50 Hz) și acționarea întrerupătorului 1 după care se așteaptă circa 10 minute pentru stabilirea regimului normal de funcționare.

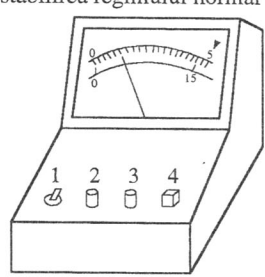


Fig. IX.6. *Conductometrul Radelkis OK-102.*

Calibrarea instrumentului se fectuează în două etape:

1) se fixează comutatorul 2 în poziția 5 mS apoi menținându-se apăsat butonul 4, se acționează butonul până când acul indicator ajunge în dreptul reperului roșu de pe scală;

2) se trece comutatorul 2 în poziția 15 mS și se verifică dacă

atunci când se apasă butonul 4 acul indicator ajunge în dreptul reperului roșu.

3) Dacă nu se realizează această condiție, se acționează cu o șurubelniță potențiometrul "CAL" din spatele aparatului până când acul ajunge în dreptul reperuli roșu, după care se repetă operațiile 1 și 2.

Măsurarea conductanței

Celula de imersie se spală cu apă distilată, iar în cazul în care trebuie evitată diluarea probei, se înlătură excesul de apă prin tamponarea ușoară cu hârtie de filtru.

Electrozii se introduc în soluție astfel ca nivelul acesteia să depășească electrodul superior cu cel puțin 1 cm. Se acționează comutatorul 2 până când acul indicator se situează între limitele scalei de preferat în jumătatea dreaptă a acesteia.

Valoarea conductanței se citește pe scala inferioară dacă comutatorul 2 este într-o poziție marcată printr-un multiplu de 1,5, sau pe scala superioară, în caz contrar. Indicația aparatului se înmulțește cu factorul de scală (raportul între valoarea indicată pe comutatorul 2 și valoarea marcată la extremitatea scalei). În încheiere se spală celula și se introduce pentru păstrare apă distilată. Se întrerupe funcționarea aparatului și se decuplează de la rețea.

Prepararea soluțiilor

Pentru a determina constanta celulei sunt necesare soluții de KCl. Se prepară 250 ml soluție KCl 1N, cântărind pe sticlă de ceas la balanța analitică cantitatea de substanță solidă necesară. Aceasta se trece cantitativ într-un balon cotat.

Se prepară apoi o soluție de KCl cu concentrația de 0,1N.

În continuare se prepară 250 ml soluție de acid acetic glacial cu concentrația aproximativă 0,05N, diluând cu apă distilată volumul necesar de acid acetic glacial. Se determină concentrația exactă a acestei soluții prin titrare conductometrică cu NaOH 0,1N. În acest scop se măsoară 10 ml de acid acetic și se titrează. Titrarea se poate efectua și în mod obișnuit folosind ca indicator fenolftaleina. Volumul probei va fi în acest caz de 25 ml.

Soluțiile analizate în determinările conductometrice vor avea concentrațiile respectiv 1/5, 1/10, 1/50, 1/100 din concentrația soluției inițiale de acid acetic. Pentru a prepara aceste soluții se măsoară cu biureta volumele necesare de soluție cu concentrația aproximativă 0,05N și se diluează în baloane cotate de 100 ml.

Determinări conductometrice

Soluțiile de KCl și cele 5 soluții diluate de acid acetic se transvazează în pahare Berzelius de 100 ml (formă înaltă) și se măsoară conductanța fiecăreia. Datele referitoare la soluțiile de acid acetic se înscriu într-un tabel de tipul următor:

Nr.	C (n)	L (S)	λ (S/m)	Λ (Sm^2/val)	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	K_a	pK_a=-logK_a
1							
2							
3							
4							
5							
			Media:		$(K_a)_{mediu}$ =		

Prelucrarea datelor

Se calculează valorile θ_1 și θ_2 ale constantei celulei cu ajutorul relației $\theta = \frac{A}{l}$, folosind datele din tabelul 1 și valorile conductanței determinate pentru soluțiile de KCl, după care se calculează media $\theta = (\theta_1+\theta_2)/2$.

Se calculează datele referitoare la soluțiile de acid acetic: concentrații exacte, conductivitate, conductivitate echivalentă, gradul de disociere. Se calculează constanta de ionizare, folosind atât relația (7) cât și relația (8).

Se reprezintă grafic concentrația probei în funcție de K_d.

Prezentarea rezultatelor

Se prezintă rezultatele măsurătorilor, calculele detaliate și rezultatele calculelor.

$C_{H_3C\text{-}COOH}$	λ (S)	μ	α	K_d

$$\mu = \frac{1000 \cdot \lambda}{c}; \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}; \quad \mu_\infty = 349{,}7\ \Omega^{-1}cm^{-1}; \quad K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha};$$

$$K_d \sim 10^{-5} - 10^{-6}.$$

IX.7. Analiza prin redizolvare electrolitică

Modul de lucru

Scopul lucrării este analiza prin redizolvare electrolitică a cuprului din diverse soluții care conțin ionii de Cu^{2+}. În acest scop se relizează montajul din figura IX.7.

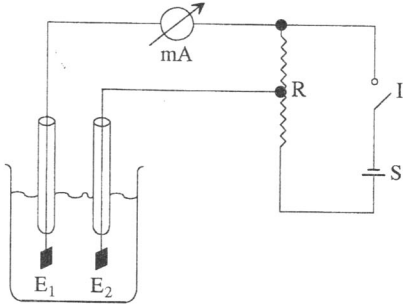


Fig. IX.7. *Montajul folosit la analiza prin redizolvare electrolitică.*
S – sursa de curent continuu (redresor cu seleniu); R – rezistența de reglare;
mA – miliampermetru; E_1 și E_2 – electrozi de platină.

Se introduc cei doi electrozi din platină în soluția care conține ionii de dozat (Cu^{2+}). Se reglează rezistența în circuit astfel încât miliampermetrul să indice o densitate de curent de 30 mA. În acest moment începe procesul de electroliză iar ionii de Cu^{2+} se depun pe catod, acesta căpătând culoare roșietică caracteristică cuprului. Se notează timpul cât a decurs procesul de electroliză (sec); densitatea de curent (A/h) cu ajutorul cărora se poate determina cu ajutorul legii lui Faraday cantitatea de cupru depusă la catod. Procedând astfel putem verifica dacă datele obținute pe cale electrochimică corespund cu cele obținute pe cale chimică.

Urmează apoi etapa de redizolvare, când electrozii se așează într-o altă soluție de bază (apă distilată acidulată cu acid sulfuric), iar metalul depus (Cu) se redizolvă anodic, cantitativ. Ionii de Cu^{2+} se vor doza pe cale complexometrică în felul următor: soluția de analizat se tratează cu 5 ml soluție tampon (NH_4Cl + NH_4OH 1m) până la dizolvarea precipitatului și apoi un mic exces până se obține pH=8. Se adaugă murexid și se titrează cu o soluție 10^{-2} m de complexon III până la trecerea culorii de la galben-verzui la violet.

1 ml soluție complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,6355 mg Cu.

Se compară datele obținute prin titrare cu cele obținute pe cale electrochimică ($m=K\cdot I\cdot t$).

IX.8. Analiza electrogravimetrică

Analiza electrogravimetrică este o metodă analitică ce constă în electrodepunerea cantitativă a unui metal pe un electrod, de obicei din platină, și măsurarea masei de substanță depusă.

Cantitatea de metal depusă este măsurată prin diferența dintre masa electrodului înainte și după depunere. Depunerile de metal au loc pe catod; unele metale ca: Pb, Co, Tl se depun la anod sub formă de oxizi.

Legile electrolizei, găsite de Faraday, pot fi condensate în ecuația:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$$

m – masa separată la un electrod (în gr.);

A – masa atomică a ionului care se descarcă;

n – valența ionului;

F – numărul lui Faraday = 96494 Coulombi;

I – intensitatea curentului, în Amperi;

t – timpul în secunde.

$$\frac{A}{n \cdot F} = 0,0003297$$

În general, în practica separărilor electrogravimetrice potențialul catodului se ia cu 0,2V mai negativ decât potențialul de descărcare al ionului respectiv.

Cum în cursul electrolizei concentrația ionilor Cu^{2+} scade, ε_{Cu} devine mai negativ și poate ajunge la o valoare la care un alt ion poate fi redus pe catod.

Cazul discutat până acum este electroliza cu tensiune constantă aplicată celulei, respectiv curent constant.

Montajul folosit este cel din figura IX.8.

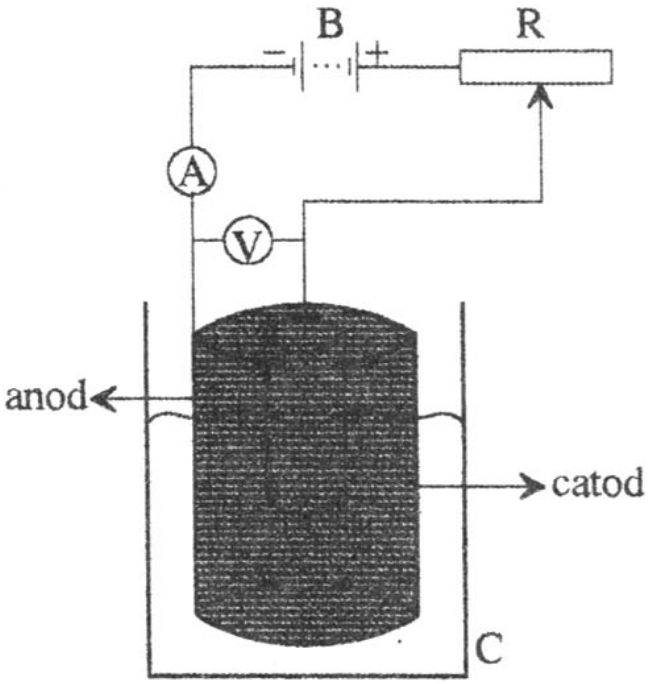


Fig. IX.8. *Montajul folosit în analiza electrogravimetrică.*
B- sursă de curent continuu; R - resort;
V - voltmetru; A - ampermetru;
C - celulă de electroliză.

Catodul este din platină, sub formă de cilindru din rețea de fire de platină, anodul este un fir de platină, așezați concentric pentru ca să se realizeze un câmp electric cât mai uniform.

Electroliza cu curent constant se aplică de obicei când avem o singură specie de dozat.

Modul de lucru

Se va urmări electrodepunerea cuprului prin electroliză la curent constant. În acest caz se utilizează montajul următor:

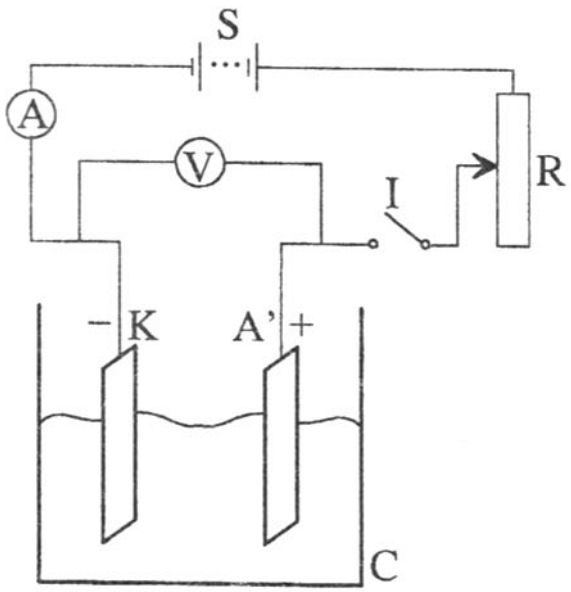


Fig. IX.9. *Montajul folosit la analiza electrogravimetrică a cuprului.*
S – sursă de curent continuu; R - reostat cu cursor; A – ampermetru; C – cuvă de sticlă; K – catod; I – întrerupător; A' – anod.

Soluția de electroliză conține 125 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 50 ml H_2SO_4 conc. și 50 ml alcool etilic la litru de soluție. Ambii electrozi sunt din cupru.

Se umple cuva de sticlă cu soluția de mai sus. Catodul se curăță cu hârtie de șmirghel, se spală cu apă distilată, alcool etilic și se usucă la etuvă la 80^0C, apoi se cântărește la balanța analitică. Se introduc electrozii în baia electrolitică notându-se intensitatea curentului și timpul cât durează electroliza. După aceea, se scoate catodul, se spală cu apă și alcool etilic, se usucă și se cântărește din nou la balanța analitică.

Diferența dintre cele două cântăriri reprezintă masa de cupru depusă de catod.

Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

Nr. Crt.	I (A)	$m_{teoretic}$ (g)	t (s)	$m_{practic}$ (g)	η_m
1					
2					
3					
4					
5					

Randamentul $\eta_m = \frac{m_{practic}}{m_{teoretic}} \cdot 100$

IX.9. Analiza cu E.I.S.

IX.9.1. Senzori ion-selectivi

Generalități

Senzorii ionselectivi sunt semipile electrochimice (electrozi), în care pe interfața electrod-electrolit apare o diferență de potențial datorită repartizării inegale a sarcinilor. Interfața se relizează cu ajutorul unor membrane selective, regiuni din spațiul care separă cele două faze, astfel încât transportul de materie între fazele exterioare să fie modificat sau inhibat față de transportul ce s-ar instala dacă cele două faze ar fi în contact direct.

Transportul selectiv se relizează prin schimb de ioni și de electroni, prin absorbție, extracție, sau procese cinetice interfaciale. Aceste fenomene duc la apariția potențialului de membrană, care în majoritatea cazurilor poate fi corelat cu activitatea ionilor din soluțiile exterioare. Membranele care funcționează drept componenți în senzori ionici, trebuie să aibă următoarele caracteristici comune:

a) să existe un echilibru de repartiție a ionilor pe ambele interfețe;

b) în cazul membranelor permeabile să aibă loc schimb de ioni pe interfețe;

c) masa membranei să transmită câmpul prin conductibilitate ionică, eventual în parte prin conductibilitate electronică;

d) pe una din interfețe poate să existe un echilibru electronic în locul celui ionic (contact metalic direct);

e) membranele utilizate să fie selective prezentând proprietăți favorabile de schimb de ioni și de mobilitate în raport cu un ion dat.

Senzorii ionselectivi, în anumite condiții bine stabilite, pot genera un potențial de electrod reversibil, determinat de o anumită specie ionică, din care motiv se numesc senzori ionselectivi, sau electrozi ionselectivi (E.I.S.).

Electrozii ionselectivi încep să se răspândească din ce în ce mai mult datorită faptului că răspund favorabil cerințelor ce se impun în fața unui senzor electrochimic:

- au funcție de transfer stabilă;
- sensibilitate mare (limită de detecție coborâtă);
- selectivitate înaltă;
- viteză de răspuns mare;
- consum de materie redus;
- asigură determinări directe fără perturbarea mediului;
- prezintă posibilități de miniaturizare;
- sunt ieftini.

Numărul speciilor care se pot determina direct folosind E.I.S. crește de la o zi la alta, în prezent fiind de circa 50. Electrozii anion-sensibili sunt mici, fără concurență. Schema de

principiu a senzorilor ion selectivi este prezentată în figura IX.10.

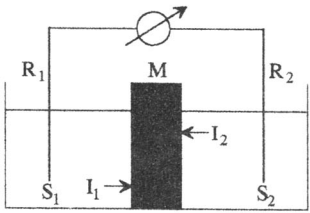


Fig. IX.10. *Schema de principiu a senzorilor ion selectivi.*
M – membrană; S_1 – soluția externă; S_2 – soluția internă; I_1 – interfața externă; I_2 – interfața internă; R_1 – electrod de referință extern; R_2 – electrod de referință inetrn.

Dacă membrana este solidă, aceasta se lipește de corpul electrodului cu un adeziv corespunzător. În cazul membranelor eterogene materialul electroactiv este înglobat într-o matrice inactivă (cauciuc siliconic, acrilamidă, parafină, PE sau PVC). În electrozi cu membrană lichidă drept membrană funcționează un material poros îmbibat cu materialul activ. Formele practice de E.I.S. sunt de obicei cilindrice cu un diametru de 15-20 cm și cu o lungime de 15-20 cm. Schema unui model practic de senzor ionselectiv este prezentată în figura IX.11.

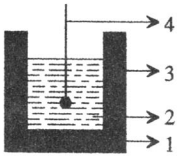


Fig. IX.11. *Schema unui model practic de senzor ionselectiv.*
1 – membrană solidă; 2 – electrolit intern; 3 – corpul electrodului; 4 – electrod de referință intern.

La determinări electrodul se cufundă în soluția de determinat. Dacă această conține un ion care poate difuza în membrană, difuzia va avea loc până ce potențialul chimic al ionului respectiv va fi egal pe ambele părți ale membranei. Membrana se echilibrează prin apariția unei diferențe de potențial care se determină cu ajutorul unui electod de referință

cufundat de asemenea în soluția de determinat. Forța electromotoare a pilei galvanice a pilei astfel obținute este redată printr-o ecuație de tip Nernst:

$$E = K \pm S \log a_i \text{ unde: } K = E_{ref} + E^0 + E_j$$

E_{ref} – potențialul electrodului de referință utilizat;

E^0 – potențialul normal al EIS (potențial într-o soluție în care $a_i=1$);

E_j – suma potențialelor de joncțiune din celulă;

S – panta funcției de electrod (sensibilitatea E.I.S.).

Valoarea teoretică a lui S este de 59,2/n mV, unde n reprezintă valența ionului repectiv. Dacă factorul de activitate se menține constant, potențialul senzorului va fi corelat cu concentrația ionului respectiv:

$$E = K \pm S \log C_i$$

În cazul când $C_i < 10^{-4}$ moli/l, atunci se va obține o dreaptă de calibrare. Dacă însă $C_i > 10^{-4}$ moli/l, graficul de calibrare trasat pe baza diluării succesive a unei soluții standard se va curba în domeniul concentrațiilor mari. Dacă soluția va conține un electrolit inert în exces pentru a realiza o forță ionică constantă, factorul de activitate se stabilizează și se obține o dreaptă de calibrare care va permite determinarea directă a concentrației. E.I.S. pot funcționa într-un interval foarte mare de concentrații care cuprinde 6-7 decade, având o sensibilitate sub 1 p.p.m. Timpul de răspuns este de numai câteva secunde la concentrații mai mari decât 10 ppm, crescând la câteva zeci de minute în domeniul de 1 ppb.

IX.9.2. Dozarea plumbului cu ajutorul electrodului ion-selectiv de plumb

Electrozii ion-selectivi fac parte din categoria senzorilor electrochimici și sunt semicelule electrochimice pentru care la interfața electrod-electrolit apare o diferență de potențial datorată repartizării inegale a sarcinilor electrice în cele două faze. Interfața se realizează cu ajutorul unor membrane selective. Transportul selectiv între două faze se realizează prin schimb de ioni și de electroni, prin absorbție, extracție sau prin procese interfaciale. Aceste fenomene conduc la apariția potențialului de membrană, care în majoritatea cazurilor poate fi corelat cu activitatea ionilor din soluțiile exterioare analitului. Prin urmare, electrozii ion-selectivi în anumite condiții bine stabilite generează un potențial de electrod determinat de o anumită specie electroactivă, acesta fiind proporțional cu concentrația analitului, motiv pentru care acești electrozi sunt denumiți senzori sau electrozi ion-selectivi (E.I.S.).

Potențialul de membrană reprezintă diferența care se stabilește între două soliuții apoase separate de o membrană. Prin urmare, potențialul de membrană este corelat cu existența unui sistem electrochimic alcătuit din două faze care se găsesc în contact și, ca urmare a producerii unei reacții cu transfer de sarcini electrice (reacții de electrod) între aceste faze, apare o diferență de potențial.

Pentru a desluși principiul general de funcționare al E.I.S. se va considera un sistem electrochimic format dintr-o fază apoasă (1) care conține ionul i, aflată în contact cu o fază neapoasă și nemetalică (2) care conține de asemenea ionul i. Faza (2) poate fi o soluție a unui electrolit într-un solvent

din punct de vedere chimic, sau a unui cristal al unei sări insolubile. Când un astfel de sistem atinge starea de echilibru termodinamic, potențialele electrochimice ale ionului i în cele două faze ale sistemului devin egale:

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \bar{\mu}_{i(2)}$$

Potențialul electrochimic al ionului constituent i într-o anumită fază α poate fi exprimat astfel:

$$\bar{\mu}_{i(\alpha)} = \mu_{i(\alpha)} + zF\Phi_{(\alpha)}$$

unde:

– $\mu_{i(\alpha)}$ – potențialul chimic al speciei i în faza considerată;

– $\Phi_{(\alpha)}$ – potențialul electrostatic al fazei.

Pentru faza apoasă (1) potențialul chimic este dependent de activitatea ionului:

$$\mu_{i(1)} = \mu^0_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)}$$

Din eceste relații pentru starea de echilibru a sistemului se obține:

$$\mu_{i(2)} + z_i F\Phi_{(2)} = \mu^0_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} + n_i F\Phi_{(1)}$$

Considerând $\mu_{i(2)}$ independent de activitatea speciei i în faza (2) și notând: $\mu^0_{i(1)} - \mu^0_{i(2)} = \varepsilon^{0\prime}$, se poate obține o expresie analoagă ecuației Nernst:

$$\Phi_{(2)} - \Phi_{(1)} = \varepsilon' = \varepsilon^{0\prime} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Deoarece este imposibil să se măsoare în valoarea absolută diferența de potențial între două faze diferite, ε', ci numai variația acesteia este necesar să se apeleze la o celulă electrochimică de forma:

Electrod de referință extern	Soluție apoasă a ionului i la concentrație constantă. Faza (1)	Membrană Faza (2)	Soluție apoasă a ionului la concentrație cunoscută Faza (3)	Electrod de referință intern

care permite măsurarea lui ε când variază activitatea $a_{i(1)}$. Faza (2) este deci o membrană iar faza (3) este constituită dintr-o soluție care conține un ion existent și în faza (2).

Determinarea activității speciei i implică tehnică de lucru ca și în cazul măsurătorilor potențiometrice de pH, în sensul că se realizează o celulă electrochimică dintr-un electrod ion-selectiv (electrod indicator) și un electrod de referință, cuplați la un milivoltmetru electronic.

Modul de lucru

Se cântăresc la balanța analitică 5 g acetat de plumb, care se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă distilată.

Se iau 50 ml din această soluțe și se introduc în vasul de lucru în care se imersează un electrod ion-selectiv de Pb (ca electrod indicator) și un electrod saturat de calomel (ca electrod de referință) care sunt conectați la un milivoltmetru electronic cu ajutorul căruia se citește tensiunea electromotoare a celulei.

După această determinare se spală electrozii cu apă distilată și se citește t.e.m. pentru soluții de concentrații: 5%, 0,5%, 0,05%, 0,01%.

Se trasează curba de calibrare reprezentând E(mV) funcție de concentrație.

Se va primi o probă de concentrație necunoscută de apă burov (conține acetat de plumb) și în mod similar se va determina potențialul. Concentrația probei de apă de burov se va determina prin interpolare grafică din dreapta de calibrare.

IX.10. Titrări amperometrice cu doi eletrozi polarizați (titrări biamperometrice)

Principiul de bază

În soluția de titrat, se așează doi electrozi polarizabili, identici (Pt sau Au), cărora li se aplică o diferență de potențial ΔE, constantă, determinată de caracteristicile electrochimice ale sistemelor prezente în cursul titrării. Soluția se agită și se titrează cu un titrant adecvat. Se determină intensitatea curentului din circuit, în funcție de volumul de titrant adăugat. Punctul de echivalență se stabilește cu ajutorul curbelor de titrare astfel obținute.

Aparatura

Aparatura și montajul este prezentat în figura de mai jos:

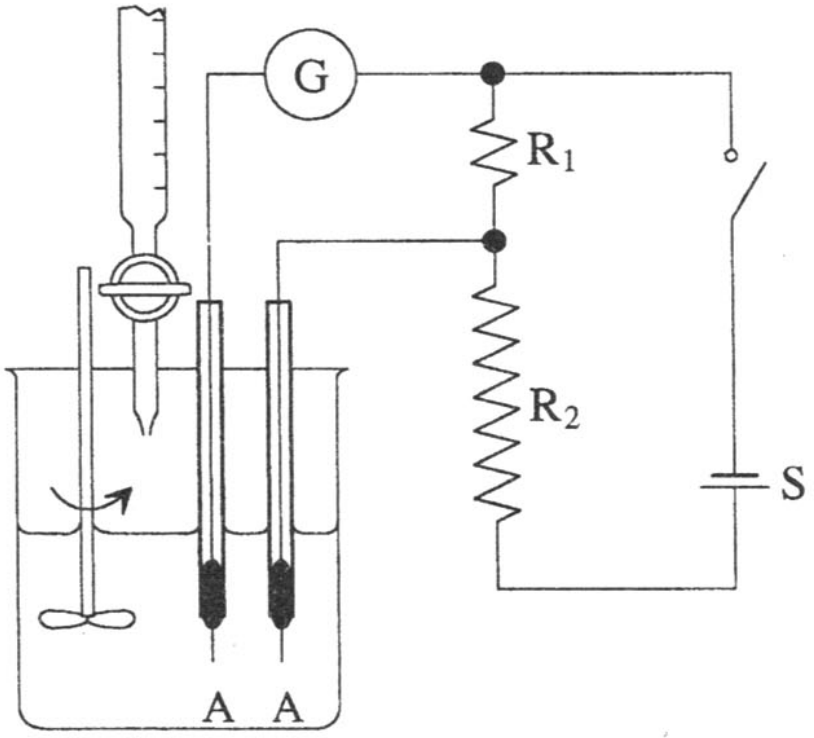


Fig. IX.12. *Montajul folosit în titrări amperometrice cu doi electrozi polarizați*

Cei doi electrozi identici sunt din platină (sârmă sau placă) și au o suprafață de aproximativ 1 cm^2. Distanța dintre electrozi nu are importanță și de aceea poate varia de la câțiva mm, până la câțiva cm.

Aplicație practică

Titrarea biamperometrică a Fe^{2+} cu Ce^{4+}

Reacția de titrare este:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Curbele i-E în diferite faze ale titrării sunt prezentate schematic mai jos:

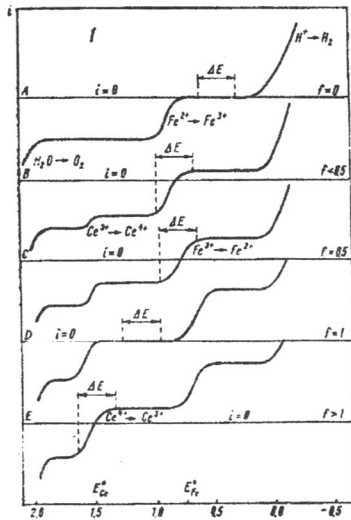


Fig. IX.13. Curbele i-E ale sistemelor la titrarea ionilor Fe^{2+} cu Ce^{4+} în mediu acid. f - este gradul de avansare al titrării=volum de titrant adăugat/volum de echivalență.

Săgeata indică mărimea diferenței de potențial aplicată pe electrozi. Curba A corespunde situației de dinaintea titrării (f=0). Diferența de potențial ΔE=200 mV este mai mică decât diferența de potențial decât unde catodică de reducere a ionilor de H^+ și cea anodică a ionilor Fe^{2+}, deci aceste procese nu pot avea loc, iar prin sistem nu trece curent. După începerea titrării (0<f<1) apar în soluție ionii Fe^{3+} și ionii de Ce^{3+} (curba B).

În soluție apare deci sistemul redox reversibil Fe^{3+}/Fe^{2+} și ambii electrozi sunt ușor depolarizați, observându-se în circuit apariția unui curent. Odată cu avansarea titrării curentul crește, deoarece crește concentrația ionilor Fe^{3+}. Această creștere durează până când se titrează jumătate din substanța prezentă (f=0,5). În acest moment $[Fe^{3+}]=[Fe^{2+}]$, și mărimea curentului anodic este identică cu cea a curentului catodic (curba C). Când 0,5<f<1, $[Fe^{3+}]>[Fe^{2+}]$, iar curentul global va fi determinat de curentul limită al ionilor de Fe^{2+}.

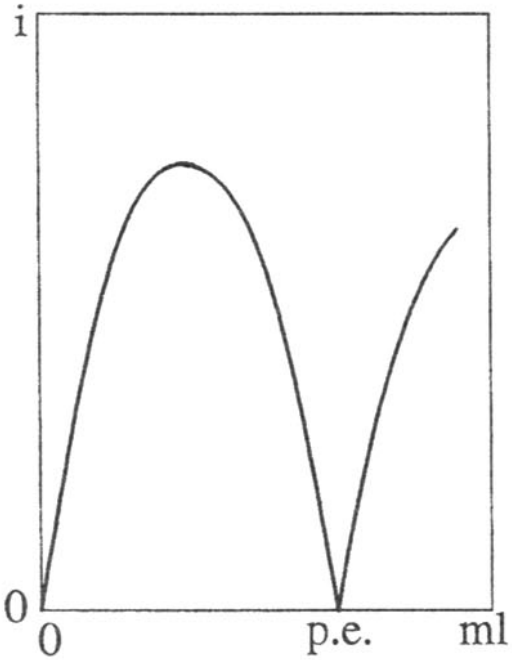


Fig. IX.14. *Curbă de titrare biamperometrică.*
În reacția de titrare participă două sisteme reversibile.

Cum concentrația acestora scade cu avansarea titrării, curentul va scădea în mod similar, până la valoarea minimă

corespunzătoare punctului de echivalență (curba D). După punctul de echivalență (f>1)apare sistemul redox reversibil Ce^{4+}/Ce^{3+}, iar curentul va fi determinat de concentrația crescândă a ionilor de Ce^{4+} și va crește brusc. Prin urmare, se obține o curbă de titrare biamperometrică, care va avea forma redată în figura de mai sus.

Această curbă este caracteristică pentru cazul când în reacția de titrare participă două sisteme reversibile (cazul discutat mai sus).

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kĕkedy, Analiză fizico-chimică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1962.

2. A.F. Dăneț, Metode electrochimice de analiză, Ed. Științifică, București, 1996.

3. A.F. Dăneț, Analiză instrumentală. Metode electroanalitice, Ed. Universității București, 1993.

4. A.F. Dăneț. Metode instrumentale de analiză chimică, Ed. Științifică, București, 1995.

5. L. Kékedy, Senzori electrochimici metalici și ion-selectivi, Ed. Academiei București, 1987.

6. C. Luca, Al. Duca și A.J. Crișan, Chimia analitică și analiză instrumentală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

7. V. Magearu, Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Ed. Tehnică București, 1988.

8. G. Christian, Treatis on analytical chemisttry, Interscience Publishers, New-York, 1996.

9. I. M. Kolthof și P.J. Elving, Treatis on analytical chemistry, Inters cience Publishers, New-York, 1990.

10. A. Barol și R.L. Faulkner, Electrochimical methods Fundamentals and applications. Willey, New-York, chichester, 1980.

11. E. Barendrecht, Electroanalytical chemistry Stripping Vottammetry, vol. II , Editor Marcel Dekker, New-York, 1967.

12. C.D. Harris, Quantitatide Chemical Analysis, W.H. Freaman and company, New-York, 1987.

13. J.Koryta şi J. Dovorak, Principles of electrochemistry, Willey, New-York, 1987.

14. J.A. Plambeack, Electroanalytical chemistry, Willey, New-York, 1982.

15. A.D. Skoog, Priciples of Instrumental Analysis, 3rd Ed. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1985.

16. J. Zylca, Instrumentation in Analytical Chemistry, Ellis Harwood, New-York, 1994.